

The background of the cover is a photograph of various pieces of laboratory glassware, including Erlenmeyer flasks and test tubes, containing liquids of different colors: blue, orange, green, and red. The lighting is dramatic, with strong highlights and shadows, creating a scientific and artistic atmosphere. A large, light purple diamond shape is superimposed over the center of the image, containing the text and logo.

IB  
DIPLOMA

# Química

Christopher Talbot - Richard Harwood - Christopher Coates



Vicens Vives



IB  
DIPLOMA



# Química

Christopher Talbot - Richard Harwood - Christopher Coates



Vicens Vives



Maquetado por  
Reverte-Aguilar, S.L.

Este libro está impreso en papel ecológico reciclable y con tintas exentas de elementos pesados solubles contaminantes.  
Directiva Europea 88/378/UE, norma revisada EN/71.

Este libro sigue el currículum del *International Baccalaureate* (IB), que no se hace responsable de los contenidos.

CHRISTOPHER TALBOT, RICHARD HARWOOD and CHRISTOPHER COATES

Primera edición, 2017

Impresión 1 2 3 4 5 6

Título original:

*CHEMISTRY*

Sobre la segunda edición en inglés, 2015

Depósito Legal: B. 77-2017

ISBN: 978-84-682-3917-0

Nº de Orden V.V.: JJ91

© CHRISTOPHER TALBOT, RICHARD HARWOOD and CHRISTOPHER COATES, 2015

Sobre el texto original.

© HODDER EDUCATION, An Hachette UK Company, 2010, 2015

Sobre la edición original.

© M.<sup>a</sup> I. FEBRIAN

Sobre la traducción.

© M.<sup>a</sup> C. GARCÍA

Sobre la traducción.

© EDITORIAL VICENS VIVES, S.A.

Sobre la presente edición en lengua española según el art. 8 del Real Decreto Legislativo 1/1996.

Ilustraciones de Ken Vail Graphic Design y Aptara Inc.

Obra protegida por el RDL 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual y por la normativa vigente que lo modifica. Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio, incluidos los sistemas electrónicos de almacenaje, de reproducción, así como el tratamiento informático. Reservado a favor del Editor el derecho de préstamo público, alquiler o cualquier otra forma de cesión de uso de este ejemplar.

IMPRESO EN ESPAÑA. PRINTED IN SPAIN.

Los editores han hecho todos los esfuerzos posibles para asegurar que las direcciones web son las correctas en el momento de la impresión de este libro y no serán responsables de cualquier variación o imprecisión en las páginas web citadas en el presente Libro. Los Titulares del © y la Editorial no serán responsables del contenido de ningún sitio web mencionado en este libro.



# Contenido

Introducción vii

Agradecimientos ix

## Núcleo

**Capítulo 1 Relaciones estequiométricas** 1

1.1 Introducción a la naturaleza corpuscular de la materia y al cambio químico 1

1.2 Concepto de mol 20

1.3 Masas y volúmenes de reacción 31

**Capítulo 2 Estructura atómica** 52

2.1 El átomo nuclear 52

2.2 Configuración electrónica 66

**Capítulo 3 Periodicidad** 85

3.1 La tabla periódica 85

3.2 Tendencias periódicas 96

**Capítulo 4 Enlace químico y estructura** 114

4.1 Enlace iónico y estructura 114

4.2 Enlace covalente 125

4.3 Estructuras covalentes 129

4.4 Fuerzas intermoleculares 144

4.5 Enlace metálico 158

**Capítulo 5 Energía/termoquímica** 165

5.1 Medición de las variaciones energéticas 165

5.2 Ley de Hess 178

5.3 Entalpías de enlace 187

**Capítulo 6 Cinética química** 199

6.1 Teoría de las colisiones y velocidades de reacción 199

**Capítulo 7 Equilibrio** 223

7.1 Equilibrio 223

**Capítulo 8 Ácidos y bases** 250

8.1 Teorías de los ácidos y las bases 250

8.2 Propiedades de los ácidos y las bases 256

8.3 La escala de pH 261

8.4 Ácidos y bases fuertes y débiles 265

8.5 Lluvia ácida 274



	<b>Capítulo 9 Procesos redox</b>	<b>283</b>
	9.1 Oxidación y reducción	283
	9.2 Pilas electroquímicas	311
	<b>Capítulo 10 Química orgánica</b>	<b>322</b>
	10.1 Principios de la química orgánica	322
	10.2 Química de grupos funcionales	350
	<b>Capítulo 11 Medida y procesamiento de datos</b>	<b>375</b>
	11.1 Incertidumbre y error asociados a la medida y a los resultados	375
	11.2 Técnicas de representación gráfica	395
	11.3 Identificación espectroscópica de compuestos orgánicos	408
	<b>Mayor nivel adicional (MNA)</b>	
	<b>Capítulo 12 Estructura atómica</b>	<b>435</b>
	12.1 Los electrones en los átomos	435
	<b>Capítulo 13 La tabla periódica - metales de transición</b>	<b>451</b>
	13.1 Primera fila de los elementos del bloque d	451
	13.2 Complejos coloreados	471
	<b>Capítulo 14 Enlace químico y estructura</b>	<b>489</b>
	14.1 Otros aspectos relacionados con el enlace y la estructura covalentes	489
	14.2 Hibridación	497
	<b>Capítulo 15 Energía/termoquímica</b>	<b>522</b>
	15.1 Ciclos energéticos	522
	15.2 Entropía y espontaneidad	535
	<b>Capítulo 16 Cinética química</b>	<b>552</b>
	16.1 Expresión de la velocidad y del mecanismo de reacción	552
	16.2 Energía de activación	575
	<b>Capítulo 17 Equilibrio</b>	<b>585</b>
	17.1 Ley del equilibrio	588
	<b>Capítulo 18 Ácidos y bases</b>	<b>606</b>
	18.1 Ácidos y bases de Lewis	606
	18.2 Cálculos relacionados con los ácidos y las bases	612
	18.3 Curvas de pH	625
	<b>Capítulo 19 Procesos redox</b>	<b>643</b>
	19.1 Pilas electroquímicas	643
	<b>Capítulo 20 Química orgánica</b>	<b>671</b>
	20.1 Tipos de reacciones orgánicas	673
	20.2 Rutas sintéticas	692
	20.3 Estereoisomería	699
	<b>Capítulo 21 Medición y análisis</b>	<b>719</b>
	21.1 Identificación espectroscópica de compuestos orgánicos	719



## Opciones

Disponible en la página web que acompaña a este libro: [www.vicensvives.com/ibextras](http://www.vicensvives.com/ibextras)

### Opción A

#### Capítulo 22 Materiales

- 22.1 Introducción a la ciencia de los materiales
- 22.2 Metales y espectroscopía de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP, por sus siglas en inglés)
- 22.3 Catalizadores
- 22.4 Cristales líquidos
- 22.5 Polímeros
- 22.6 Nanotecnología
- 22.7 Impacto medioambiental – plásticos
- 22.8 Metales superconductores y cristalografía mediante rayos X (MNA)
- 22.9 Polímeros por condensación (MNA)
- 22.10 Impacto medioambiental – metales pesados (MNA)

### Opción B

#### Capítulo 23 Bioquímica

- 23.1 Introducción a la bioquímica
- 23.2 Proteínas y enzimas
- 23.3 Lípidos
- 23.4 Hidratos de carbono
- 23.5 Vitaminas
- 23.6 Bioquímica y medio ambiente
- 23.7 Proteínas y enzimas (MNA)
- 23.8 Ácidos nucleicos (MNA)
- 23.9 Pigmentos biológicos (MNA)
- 23.10 Estereoquímica de las biomoléculas (MNA)

### Opción C

#### Capítulo 24 Energía

- 24.1 Fuentes de energía
- 24.2 Combustibles de origen fósil
- 24.3 Fusión y fisión nuclear
- 24.4 Energía solar
- 24.5 Impacto medioambiental – calentamiento global
- 24.6 Electroquímica, baterías recargables y pilas de combustible (MNA)
- 24.7 Fusión nuclear y fisión nuclear (MNA)
- 24.8 Pilas solares fotovoltaicas y pilas solares sensibilizadas mediante colorante (MNA)

### Opción D

#### Capítulo 25 Química médica

- 25.1 Productos farmacéuticos y acción de los medicamentos
- 25.2 Aspirina y penicilina
- 25.3 Opiáceos
- 25.4 Regulación del pH del estómago
- 25.5 Medicamentos antiviricos
- 25.6 Impacto medioambiental de algunos medicamentos
- 25.7 Taxol: estudio de un caso de auxiliar quirúrgico (MNA)
- 25.8 Medicina nuclear (MNA)
- 25.9 Detección y análisis de drogas (MNA)



## Índice

737

### Respuestas y glosario

Las respuestas y el glosario se encuentran en la página web que acompaña a este libro:  
[www.vicensvives.com/ibextras](http://www.vicensvives.com/ibextras)

# Introducción

Bienvenidos a la segunda edición de *Química para el diploma IB*. El contenido y la estructura de esta segunda edición han sido completamente revisados para cumplir con los requisitos de la *Guía de Química del programa para la obtención del Diploma IB 2014*.

En el marco del Programa para la obtención del Diploma IB, el contenido de química está organizado según unos temas centrales obligatorios más otros temas optativos, de los cuales el alumnado tiene que seleccionar uno solo. La organización de este recurso sigue exactamente la secuencia de la *Guía de Química para el Diploma IB*:

- **Núcleo:** Los capítulos 1-11 abarcan los temas centrales comunes para estudiantes de Nivel Medio y de Nivel Superior.
- **Mayor nivel adicional (MNA):** Los capítulos 12-21 abarcan los temas adicionales para estudiantes de Mayor Nivel.
- **Opciones:** Los capítulos 22-25 corresponden respectivamente a las opciones A, B, C y D. Cada una de estas opciones está disponible tanto para estudiantes de Nivel Medio como para estudiantes de Nivel Superior. (Los estudiantes de Nivel Superior estudian más temas dentro de una misma opción.) Las Opciones se encuentran disponibles en [www.vicensvives.com/ibextras](http://www.vicensvives.com/ibextras).

El plan de estudios se estructura en temas, y cada uno (para los del Núcleo y los de Mayor Nivel Adicional [MNA]) le corresponde un único capítulo del libro en papel *Química para el Diploma IB*.

Las Opciones (capítulos 22-25) se encuentran disponibles en la página web que acompaña a este libro y en la que se puede encontrar también un completo Glosario además de las respuestas a las preguntas de examen que aparecen al final de cada capítulo y a las preguntas tipo examen: [www.vicensvives.com/ibextras](http://www.vicensvives.com/ibextras).

Las características especiales de los capítulos de *Química para el Diploma IB* son las siguientes:

- Cada capítulo comienza con **Ideas fundamentales** que resumen los conceptos clave.
- El texto está escrito con un **lenguaje sencillo**, sin expresiones o frases hechas que podrían confundir a los alumnos cuya primera lengua no es el español. El texto también es accesible para alumnos con diversas aptitudes.
- La **profundidad en el tratamiento** de los temas se ha estudiado cuidadosamente para reflejar con precisión los objetivos del plan de estudios del IB y los requisitos de los examinadores.
- Las fotografías e ilustraciones en color sirven de apoyo al texto correspondiente, con anotaciones que explican el contexto, la función, el lenguaje, la historia y las aplicaciones de la química.
- El apartado de **Naturaleza de la ciencia** es un nuevo e importante aspecto del curso de Química para el IB cuyo objetivo es ampliar los intereses y los conocimientos de los estudiantes más allá de los límites del contenido específico de química. A través de este libro, esperamos que los estudiantes desarrollen el gusto por los procesos y las aplicaciones de la química y la tecnología. Algunos aspectos del apartado de *Naturaleza de la ciencia* pueden entrar en el examen de Química para el IB y los puntos de discusión más importantes están resaltados en los márgenes.
- Los apartados **Aplicaciones y Perspectivas adicionales** también reflejan la *Naturaleza de la ciencia*, pero están diseñados para llevar a los estudiantes más allá de los límites del plan de estudios del IB utilizando distintos métodos. Pueden, por ejemplo, proporcionar un contexto histórico, ampliar una teoría u ofrecer una aplicación interesante. En estos apartados se suelen proponer preguntas más desafiantes o preguntas propias de la investigación. No contienen ninguna información que sea esencial para los exámenes del IB.
- La ciencia y la tecnología se han desarrollado a lo largo de los siglos gracias a la contribución de científicos de todo el planeta. En el mundo moderno la ciencia apenas conoce fronteras y el flujo de información suele ser fácil y rápido. Con el icono **Conciencia internacional** se indican algunas aplicaciones internacionales de la ciencia.
- Siempre que se introduce una nueva ecuación en un capítulo se ilustra mediante **Ejemplos resueltos**. En todos los capítulos se proporcionan asimismo numerosas **Preguntas de autoevaluación** y algunas preguntas relacionadas con la investigación que tratan las cuestiones más relevantes de la teoría. La formulación de estas preguntas tiene como objetivo facilitar la comprensión y la memorización, así como ayudar a los alumnos a familiarizarse con las implicaciones en la evaluación que tienen las distintas instrucciones específicas.
- El objetivo de este libro no es proporcionar información detallada sobre el trabajo experimental o el uso de ordenadores. Sin embargo, en el margen, el icono de **Aplicaciones y Técnicas** indica cuándo este tipo de ejercicios pueden ser útiles para la comprensión.
- Al final de cada capítulo se proporciona una selección de **Preguntas tipo examen IB**, así como algunas preguntas de exámenes anteriores de Química IB. Las **respuestas a estas preguntas** se encuentran en la página web que acompaña a este libro.

Naturaleza de la ciencia







- En todos los capítulos aparecen enlaces a la **teoría del conocimiento (TdC)** (uno de los elementos del Diploma IB), interdisciplinaria y que incluye la ética.
- La página web que acompaña a este libro contiene **Glosarios** exhaustivos de palabras y términos (incluyendo instrucciones específicas del IB) relativos a los temas del Núcleo y del MNA.
- Este icono indica enlaces a material disponible en la página web que acompaña a este libro: [www.vicensvives.com/ibextras](http://www.vicensvives.com/ibextras).

## ■ Cómo usar este libro

La secuencia de capítulos de *Química para el Diploma IB* sigue deliberadamente la secuencia de contenidos del plan de estudios. Sin embargo, la *Guía de Química para el Diploma IB* no está diseñada como un plan de enseñanza, de modo que el orden de presentación de los contenidos de la guía no tiene por qué coincidir con su orden de enseñanza. Cada escuela o instituto debería diseñar un curso basado en sus propias circunstancias.

Además de estudiar los principios químicos contenidos en este libro, los estudiantes de IB científico llevan a cabo experimentos y estudios, así como colaboraciones en un Proyecto del Grupo 4. La evaluación correspondiente se lleva a cabo en la propia escuela (Evaluación interna), basándose en criterios previamente establecidos.

## ■ Perfiles de los autores

### Christopher Talbot

Chris imparte Química IB y TdC en un prestigioso Colegio del Mundo IB en Singapur. También ha impartido Biología IB, Ciencias en secundaria y diversos cursos de ciencias para el Certificado general internacional de educación secundaria, (IGCSE, por sus siglas en inglés). Ha dirigido trabajos para clase de Química IB y ha preparado a alumnos para la Olimpiada de Química de Singapur.

### Richard Harwood

Richard trabajaba como investigador en Bioquímica en la Escuela de Medicina de Manchester y en la Facultad Universitaria de Cardiff, antes de volver a impartir clases de ciencias en Inglaterra y Suiza. Más recientemente se ha involucrado en proyectos con diversos Ministerios de Educación en los que se evalúan cursos de ciencias y se instruye a los profesores tanto a nivel nacional como en escuelas individuales en Mongolia, Kazajistán, Zimbabue, India y Ghana.

### Christopher Coates

Chris ya había impartido clases en Suffolk, Yorkshire y Hong Kong en la Escuela Jorge V y en la actualidad es jefe del Departamento de ciencias del Instituto de enseñanza secundaria de la Tanglin Trust School, en Singapur. Ha impartido clases de nivel avanzado y Química IB, así como de Teoría del conocimiento y de Ciencias de secundaria.

## ■ Agradecimientos de los autores

Estamos en deuda con los siguientes profesores que han revisado los primeros borradores de los capítulos correspondientes a la segunda edición: Dr. David L. Cooper, Universidad de Liverpool (Capítulos 2 y 14); Catedrático Mike Williamson, Universidad de Sheffield (Capítulos 21 y 23); Catedrático James Hanson, Universidad de Sussex (Capítulo 20); Catedrático Laurence Harwood, Universidad de Reading (Capítulo 20); Catedrático Robin Walsh, Universidad de Reading (Capítulos 6 y 16); Catedrático Howard Maskill, Universidad de Newcastle (Capítulo 20); Dr. Norman Billingham, Universidad de Sussex (Capítulo 22); Dr. Jon Nield, Queen Mary College, (Capítulo 23); Catedrático Jon Cooper, University College Londres (Capítulo 23); Dr. Duncan Bruce, Universidad de York (Capítulo 22); Catedrático David Mankoff, Universidad de Pennsylvania (Capítulo 25); Dr. Philip Walker, Universidad de Surrey y Dr. Eli Zysman-Colman (Universidad de St Andrews (Capítulo 22) y Dr. Graham Patrick (Capítulo 25), Universidad del Oeste de Escocia.

También agradezco las contribuciones del Dr. David Fairley (Overseas Family School, Singapur), que me ha proporcionado un inestimable asesoramiento y guía en muchas cuestiones químicas con las que me he enfrentado mientras escribía el libro.

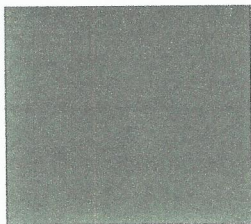
Agradezco especialmente al Sr. Nick Lee, químico experimentado y profesor de TdC, destacado profesor de prácticas y examinador del IB, sus útiles comentarios sobre los borradores finales.

Finalmente deseáramos expresar nuestra gratitud al equipo de Hodder Education que ha producido este libro y que está dirigido por Eleanor Miles y So-Shan Au, de Hodder Education.

Chris Talbot

Singapur, junio de 2015





# Agradecimientos

Los editores desean agradecer a las siguientes personas e instituciones su permiso para reproducir material protegido por derechos de autor.

## ■ Créditos de las fotografías

Todas las fotografías se reproducen bajo el permiso de César Reyes excepto:

**p.1** t Chris Talbot; **p.6** Science photo library/Michael W Davidson; **p.7** t Chris Talbot, b NASA/Johnson Space Center; **p.10** t, b Andrew Lambert Photography/Science Photo Library; **p.22** Chris Talbot; **p.26** Reproduced with permission of the BIPM, which retains full internationally protected copyright (photograph courtesy of the BIPM); **p.56** IBM Research; **p.63** Tim Beddow/Science Photo Library; **p.67** l Andrew Lambert Photography/Science Photo Library, c David Talbot, r Robert Balcer; **p.68** Carlos Santa Maria – Fotolia; **p.73** CERN; **p.87** tl Andrew Lambert Photography/Science Photo Library; **p.103** Prof. Mark J Winter/<http://www.webelments.com>; **p.108** tr Andrew Lambert Photography/Science Photo Library; **p.111** b JoLin/istockphoto.com; **p.122** Robert Balcer; **p.124** Se7enimage – Fotolia; **p.129** Chris Talbot; **p.141** t Chris Talbot; **p.143** Harry Kroto and used with the permission of The Sussex Fullerene Research Centre and photographer Nicholas Sinclair; **p.144** Public Domain/[Http://Commons.Wikimedia.Org/Wiki/File:Graphene-3D-Balls.PNG](http://Commons.Wikimedia.Org/Wiki/File:Graphene-3D-Balls.PNG); **p.162** Dirk Wiersma/Science Photo Library; **p.167** t, b David Talbot; **p.192** NASA/Goddard Space Flight Center; **p.199** l Roger Harris/Science Photo Library, r NOAA/Science Photo Library; **p.204** J C Revy/Science Photo Library; **p.205** t Dr Colin Baker; **p.223** t Anh Ngo – Fotolia, b Gigi200043 – Fotolia; **p.224** t, b Richard Harwood; **p.226** Richard Harwood; **p.233** Richard Harwood; **p.235** Science Photo Library; **p.237** Richard Harwood; **p.239** t, b Richard Harwood; **p.245** Bettmann/CORBIS; **p.255** Juan Gartner/Science Photo Library; **p.259** l, r Richard Harwood; **p.274** Leungchopan – Fotolia; **p.283** b David Talbot; **p.285** Phil Degginger/Alamy; **p.295** b sequence Chris Talbot; **p.304** t, b Chris Talbot; **p.305** t Chris Talbot; **p.306** Dr Colin Baker; **p.307** Andrew Lambert Photography/Science Photo Library; **p.309** Martyn F. Chillmaid/Science Photo Library; **p.317** Frank Scullion/[http://www.franklychemistry.co.uk/electrolysis\\_lead\\_bromide\\_video.html](http://www.franklychemistry.co.uk/electrolysis_lead_bromide_video.html); **p.322** Klaus Boller/Science Photo Library; **p.323** t, b Chris Talbot; **p.324** Richard Harwood; **p.328** t Mandritoiu – Fotolia, b David Talbot; **p.331** Richard Harwood; **p.332** Richard Harwood; **p.336** Rasmol Library/Richard Harwood; **p.339** Richard Harwood; **p.342** Chris Talbot; **p.346** t Geraint Lewis/Rex, b Richard Harwood; **p.348** t Richard Harwood, b IBM Research; **p.351** t Chris Talbot, c Full Image – Fotolia, b Science Photo Library/David Taylor/Cordelia Molly, br David Taylor/Science Photo Library; **p.352** t Science Photo Library/Paul Rapson, b CSIRO/Science Photo Library; **p.353** l Eye Ubiquitous/Alamy, r Robert Brook/Science Photo Library; **p.354** Paul Rapson/Science Photo Library; **p.355** Chris Talbot; **p.356** David Talbot; **p.358** Chris Talbot; **p.359** Chris Talbot; **p.360** Andrew Lambert/Science Photo Library; **p.361** David Talbot; **p.365** l Roger Job/Science Photo Library, r Vanessa Vick/Science Photo Library; **p.366** Andrew Lambert/Science Photo Library; **p.368** t Chris Talbot, b Andrew Lambert/Science Photo Library; **p.370** Chris Talbot; **p.375** Ted Kinsman/Science Photo Library; **p.381** SciLabware; **p.395** JPL/NASA; **p.405** Chris Talbot; **p.408** Chris Talbot; **p.410** Dr Jon Hare; **p.423** Dr Jon Hare; **p.427** Mikhail Basov – Fotolia; **p.430** James Steidl/Fotolia.Com; **p.431** t Zephyr/Science Photo Library, b Dr Jon Hare; **p.441** CNRI/Science Photo Library; **p.458** Roger-Viollet/Topfoto; **p.460** Mark A. Wilson (Department Of Geology, The College Of Wooster)/Public Domain (<http://Commons.Wikimedia.Org/Wiki/File:Qtubironpillar.JPG>); **p.469** Chris Talbot; **p.474** Chris Talbot; **p.480** t Bruce Balick (University of Washington), Vincent Icke (Leiden University, The Netherlands), Garrelt Mellema (Stockholm University), and NASA/ESA, c Jose Ignacio Soto – Fotolia; **p.481** Andrew Lambert Photography/Science Photo Library; **p.516** Charles D. Winters/Science Photo Library; **p.526** Richard Harwood; **p.537** t David Talbot; **p.549** Public Domain/[Http://Schneider.Ncifcrf.Gov/Images/Boltzmann/Boltzmann-Tomb-3.html](http://Schneider.Ncifcrf.Gov/Images/Boltzmann/Boltzmann-Tomb-3.html); **p.585** t TUDGAY, Frederick, 1841–1921, The “Dunedin” off the English Coast, 1875, oil on canvas: 487 x 790 mm, accession: 02/01, Hocken Collections, Uare Taoka o Hakena, University of Otago, b Everett Collection/Rex; **p.586** Chris Talbot; **p.587** Treetstreet – Fotolia; **p.597** Claude Nuridsany and Marie Perennou/Science Photo Library; **p.603** Sovereign, ISM/Science Photo Library; **p.628** Richard Harwood; **p.632** Chris Talbot; **p.652** CNRI/Science Photo Library; **p.659** Chris Talbot; **p.661** David Talbot; **p.667** David Talbot; **p.668** David Talbot; **p.671** Chris Talbot; **p.678** Andrew Lambert Photography/Science Photo Library; **p.684** Richard Harwood;



**p.685** Andrew Lambert Photography/Science Photo Library; **p.688** Richard Harwood; **p.701** Richard Harwood; **p.706** David Talbot; **p.707** t Chris Talbot, b David Talbot; **p.708** David Talbot; **p.715** Richard Harwood; **p.727** Sovereign, ISM/Science Photo Library; **p.730** Chris Talbot; **p.733** Science Source/Science Photo Library; **p.735** Chris Talbot.

t = arriba, c = centro, b = abajo, l = izquierda, r = derecha

### ■ Créditos de las ilustraciones

**p.25** Fig. 1.37 Jon Harwood; **p.37** Fig. 1.48 Kim Gyeoul; **p.54** Fig. 2.3 Kirstie Gannaway; **p.56** Fig. 2.10, **p.91** Fig. 3.16 Jon Harwood; **p.245** Fig. 7.26 Jon Harwood; **p.252** Fig. 8.1 Kim Gyeoul; **p.253** Fig. 8.2, **p.322** Fig. 10.2, **p.494** Fig. 14.17, **p.495** Fig. 14.20, **p.575** Fig. 16.21 Jon Harwood.

### ■ Créditos de las preguntas de examen

Las preguntas de examen han sido reproducidas gracias a la autorización de la International Baccalaureate Organization.

Se ha hecho todo lo posible para localizar a todos los titulares de los derechos de autor, pero si alguno ha sido omitido inadvertidamente, los editores estarán encantados de realizar las oportunas correcciones en la primera ocasión.

# Relaciones estequiométricas

## IDEAS FUNDAMENTALES

- Las propiedades físicas y químicas dependen del modo en que se combinan los distintos átomos.
- El concepto de mol permite correlacionar el número de partículas con la masa que se puede medir.
- Los coeficientes molares de las ecuaciones químicas se pueden utilizar para calcular las proporciones de reacción en masa y en volumen del gas.

## 1.1 Introducción a la naturaleza corpuscular de la materia y al cambio químico

*Las propiedades físicas y químicas dependen del modo en que se combinan los distintos átomos*

La química es el estudio de las sustancias químicas, que reciben el nombre colectivo de materia. La materia se puede encontrar en forma de sólido, líquido o gas, que constituyen los tres estados de la materia y que son convertibles entre sí.

La materia puede contener una única sustancia química, o bien, distintas sustancias químicas. El trabajo de un químico consiste en parte en separar una determinada sustancia de otra e identificar las sustancias simples y las puras.



■ **Figura 1.1** Un volcán situado en el Parque nacional de Hawái emite vapor (temperatura superior a 100 °C). Sobre él se pueden observar nubes de vapor de agua (temperatura del aire)

### ■ Estados de la materia

Existen tres fases o **estados de la materia: sólido, líquido y gaseoso**. Una sustancia cualquiera puede existir en cada uno de estos tres estados dependiendo de la temperatura y la presión a la que se encuentre.

A una temperatura determinada, un sólido presenta un volumen y una forma definidos que se pueden ver afectados por las variaciones de la temperatura. Por regla general los sólidos aumentan ligeramente de tamaño (en todas las direcciones) cuando se calientan (expansión térmica) y suelen disminuir de tamaño cuando se enfrían (contracción térmica).

A una temperatura determinada, un líquido presenta un volumen fijo y adquiere la forma del fondo del recipiente en el que se vierta. Como en el caso de un sólido, el volumen de un líquido se ve ligeramente afectado por las variaciones de temperatura.

A una temperatura determinada, un gas (Figura 1.1) no presenta ni una forma definida ni un volumen definido. Toma la forma del recipiente que lo contiene y se extiende unifor-

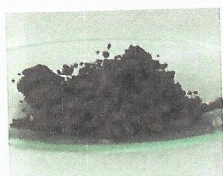
mente por su interior mediante un proceso denominado difusión. Los volúmenes de los gases se ven muy afectados por las variaciones de temperatura.

Los líquidos y los gases, a diferencia de los sólidos, son relativamente compresibles, lo que significa que su volumen disminuye cuando se les aplica una presión. Los gases son mucho más compresibles que los líquidos.

### ■ Elementos

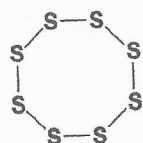
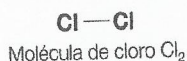
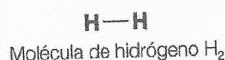
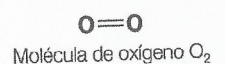
Los **elementos** químicos (Figura 1.2) son las sustancias más simples y cada uno de ellos está compuesto por un único tipo de átomo (véase Capítulo 2). Los elementos no se pueden separar o descomponer en sustancias más simples mediante reacciones químicas.

Los elementos se pueden clasificar en tres grupos según el estado de la materia que presentan a una temperatura de 25 °C. La mayoría de los elementos son sólidos, como por ejemplo el hierro, pero el bromo y el mercurio son líquidos a temperatura ambiente y el resto de los elementos son gases, como por ejemplo el oxígeno y el neón.



■ **Figura 1.2**  
Una muestra del  
elemento fósforo  
(forma alotrópica roja)





Molécula de azufre  $\text{S}_8$

■ **Figura 1.3**  
Diagrama en el que se representan moléculas de oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, cloro y azufre

Los elementos se pueden clasificar también en dos grupos: **metales** y **no metales** (véase el Capítulo 4) según sus propiedades químicas y físicas. Por ejemplo, el aluminio es un metal y el cloro es un no metal.

Muchos elementos existen en forma de átomos, por ejemplo los metales y los gases nobles. Sin embargo, muchos no metales existen en forma de átomos unidos formando **moléculas** (Figura 1.3). Entre los ejemplos de moléculas de no metales se encuentran el oxígeno,  $\text{O}_2$ , el cloro,  $\text{Cl}_2$ , el nitrógeno,  $\text{N}_2$ , el fósforo,  $\text{P}_4$  y el azufre,  $\text{S}_8$ . El oxígeno, el nitrógeno y el cloro existen en forma de moléculas **diatómicas**.

La **alotropía** es la existencia de dos o más formas cristalinas de un elemento. Estas formas distintas se denominan **alótropos** y se producen cuando hay más de una disposición posible de átomos unidos. Por ejemplo, el carbono sólido puede presentar tres alótropos: diamante, carbono-60 ( $\text{C}_{60}$ ) o buckminsterfullereno, grafito (y grafeno, que es una capa simple de grafito) (véase Capítulo 4); el oxígeno puede presentar dos alótropos: dióxígeno ( $\text{O}_2$ ) y trióxígeno (ozono,  $\text{O}_3$ ).

## Enlace con la teoría del conocimiento

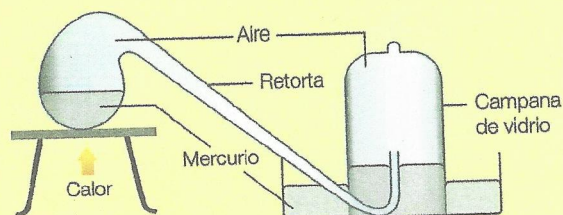
### Descubrimiento del oxígeno por parte de Priestley y Lavoisier

En el siglo XVIII se obtuvo por primera vez oxígeno en un estado razonablemente puro, y a esta preparación le siguió una teoría de la combustión que se sigue aceptando en la actualidad y que reemplazó por completo a una antigua teoría denominada teoría del flogisto, lo que supuso un cambio de paradigma. Esto último tiene lugar cuando un modelo científico o un modo de pensamiento se ven reemplazados de forma rápida y completa por un modelo científico o un modo de pensamiento muy distintos.

Priestley calentó intensamente un polvo rojo (óxido de mercurio) al que denominó cenizas de mercurio. Esta sustancia se descompuso en otras dos: mercurio y un gas (que en la actualidad sabemos que es el oxígeno). También descubrió que las sustancias inflamables se quemaban de una forma mucho más intensa en este gas (100% oxígeno) que en el aire normal (20% oxígeno). Priestley informó a Lavoisier de su descubrimiento y este último llevó a cabo un experimento (Figura 1.4) mediante el cual demostró que el gas que Priestley había separado era idéntico al 20% del aire responsable de la combustión (la quema).

Lavoisier mantuvo durante varios días el mercurio contenido en la retorta, a una temperatura justo por debajo de su punto de ebullición, y observó que el volumen de gas se había reducido en un 20% gracias al aumento del nivel de mercurio contenido en la campana de vidrio. El gas que quedaba en el aparato (y que actualmente sabemos que está compuesto por nitrógeno y gases nobles) ya no permitía que continuara la combustión.

Sobre la base de las observaciones de Priestley y las suyas propias, Lavoisier propuso la siguiente explicación para la combustión y la composición del aire: el 20% del aire está compuesto por oxígeno, y cuando las sustancias se queman se combinan químicamente con el oxígeno, formándose óxidos. Cuando una sustancia se quema por completo, la masa de óxido formado equivale a la masa combinada de la sustancia original más la masa de oxígeno con la que se ha combinado químicamente.

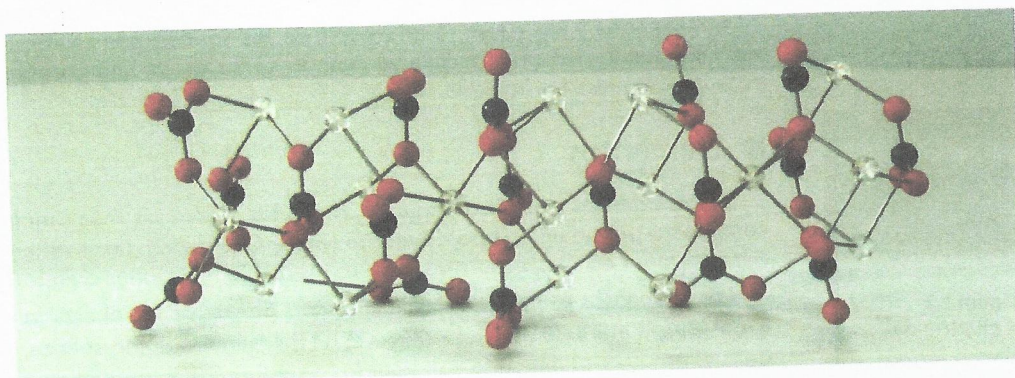


■ **Figura 1.4** Preparación de Lavoisier para la obtención de oxígeno

## ■ Compuestos

Muchas mezclas de elementos experimentan una reacción química cuando se mezclan y se calientan. La formación de un **compuesto** (Figura 1.5) a partir de sus elementos se denomina **síntesis** y durante esta reacción normalmente se libera energía térmica (véase Capítulo 5).

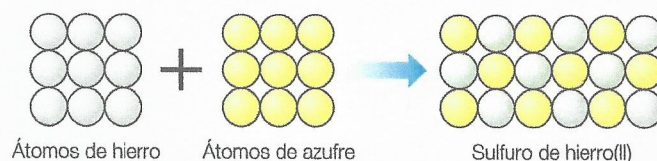
■ **Figura 1.5**  
Modelo que representa la estructura del compuesto denominado carbonato cálcico,  $\text{CaCO}_3$  (las esferas negras representan el carbono, las rojas el oxígeno y las transparentes, el calcio)



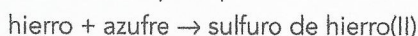


Cuando se calienta una mezcla de hierro y azufre, se libera una gran cantidad de energía térmica a medida que se forma el compuesto denominado sulfuro de hierro(II), FeS (Figura 1.6). (Las reacciones de síntesis como esta última son ejemplos de reacciones de reducción-oxidación (redox) – véase el Capítulo 9). En la Figura 1.6 se representa esta reacción en términos de átomos de hierro y átomos de azufre (Figura 1.7) que reaccionan entre sí para formar sulfuro de hierro(II).

**Figura 1.6**  
Descripción de la formación de sulfuro de hierro(II) en términos de átomos



La ecuación que representa esta reacción se puede escribir en los términos siguientes:



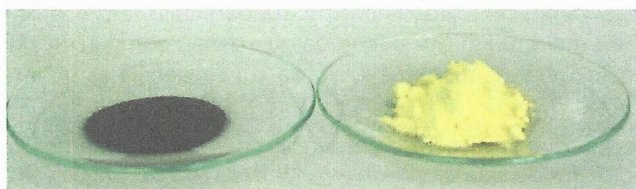
Las mezclas de elementos se pueden separar fácilmente mediante métodos físicos, ya que los átomos de los distintos elementos no están enlazados entre sí. A modo de ejemplo, se puede separar el hierro del azufre mediante el uso de un imán.

Sin embargo, cuando lo que se forma es un compuesto, los átomos que contiene están enlazados químicamente, de manera que el compuesto presenta propiedades físicas y químicas distintas de las que presentan sus elementos constituyentes (Tabla 1.1). Por ejemplo, el hierro es paramagnético, pero el compuesto sulfuro de hierro(II) es diamagnético (Figura 1.8). Un compuesto puede contener tanto moléculas como iones (Capítulo 4).

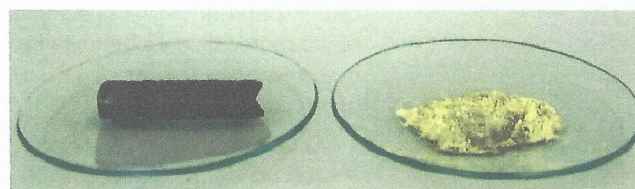
**Tabla 1.1**  
Resumen de las distintas propiedades del hierro, el azufre, una mezcla de hierro/azufre y el sulfuro de hierro

Sustancia	Aspecto	Efecto de un imán	Efecto del ácido clorhídrico diluido
Hierro	Polvo gris oscuro	Atraído hacia el imán	Muy poca reacción cuando está frío. Cuando está caliente se produce un gas inodoro (hidrógeno)
Azufre	Polvo amarillo	No hay efecto	No hay reacción tanto si está frío como si está caliente
Mezcla hierro-azufre	Polvo amarillo sucio	Las partículas de polvo de hierro son atraídas hacia el imán	El polvo de hierro reacciona como en el caso anterior
Sulfuro de hierro(II)	Sólido gris oscuro	No hay efecto	Se produce un gas fétido (sulfuro de hidrógeno)

La separación de un compuesto químico en sus elementos constituyentes se denomina **descomposición**. Este proceso requiere una entrada de energía, ya sea en forma de calor (**descomposición térmica**) o electricidad (electrólisis) (Capítulo 9).



**Figura 1.7** Los elementos hierro y azufre



**Figura 1.8** Una muestra de sulfuro de hierro(II) y una mezcla de hierro y azufre

- 1 Se calienta una mezcla de magnesio y yodo. Durante la reacción se extiende sobre la mezcla un resplandor rojizo y al final del experimento se ha formado un sólido de color blanco.
  - a Enuncia una observación que muestre que se ha producido una reacción química.
  - b Escribe con palabras una ecuación que describa la reacción.
  - c Enuncia dos diferencias entre compuestos y elementos.

## Teoría cinético molecular

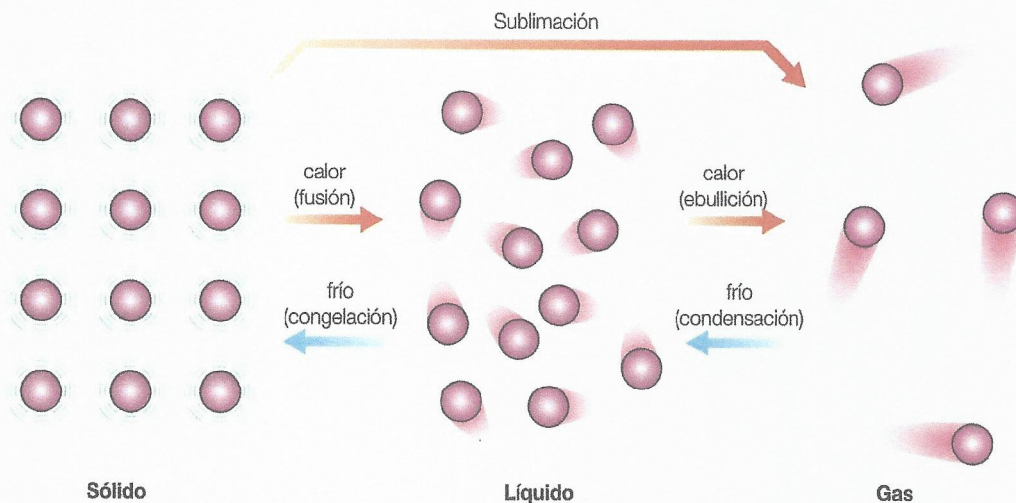
El diagrama simple de la Figura 1.9 muestra la relación entre los estados de la materia y la disposición (idealizada, simplificada y únicamente en dos dimensiones) de sus partículas (iones, átomos o moléculas). Las flechas representan **cambios físicos** denominados **cambios de estado**. En un cambio físico no se forma una sustancia química nueva.





En un sólido cristalino, las partículas (átomos, iones o moléculas) están muy cerca y se encuentran empaquetadas siguiendo un patrón regular (conocido como red). Los estudios realizados mediante cristalografía con rayos X han confirmado la forma en que se encuentran dispuestas las partículas en las estructuras cristalinas (véase el Capítulo 22 en la página web que acompaña a este libro).

■ **Figura 1.9**  
Los tres estados  
de la materia y su  
interconversión



Las partículas vibran alrededor de posiciones fijas y estas vibraciones se hacen más intensas a medida que la temperatura aumenta. Las partículas de un sólido se atraen intensamente. Las partículas de un líquido están cerca, aunque se pueden desplazar libremente por el interior del líquido y se atraen entre sí. Las partículas de un líquido se desplazan más rápido a medida que la temperatura aumenta. Las partículas de un gas están separadas y se pueden desplazar libremente, tan rápido que hay muy poca atracción entre ellas. Se desplazan con mayor velocidad a medida que la temperatura aumenta.

Este modelo para explicar el comportamiento de las partículas en los tres estados de la materia se denomina teoría cinético molecular y describe la totalidad de las sustancias mediante el supuesto de que están formadas por partículas en movimiento. Se trata de un modelo científico que describe la relación entre la disposición de las partículas y las propiedades físicas de los tres estados de la materia.



## ■ Cambios de estado

El modelo de la teoría cinético molecular se puede utilizar para explicar los cambios de estado que experimenta una sustancia pura. Si calentamos un sólido cristalino, las partículas (átomos, iones o moléculas) vibran más rápido y con una amplitud mayor a medida que ganan energía, con lo que «empujan» a las partículas vecinas hacia fuera de sus posiciones. La consecuencia es un aumento de volumen del sólido, que se expande.

Si la temperatura sigue aumentando, la energía térmica acaba provocando el debilitamiento de las fuerzas de atracción entre las partículas, de modo que el patrón regular de la red se rompe y las partículas se pueden desplazar unas alrededor de otras. El sólido se ha fundido y la temperatura a la que se produce este efecto se denomina punto de fusión. La temperatura de un sólido puro permanece constante hasta que se ha fundido por completo. Si la sustancia es un líquido, sigue habiendo fuerzas de atracción intensas entre las partículas.

En los cambios de estado se producen variaciones energéticas. Durante la **fusión** y la **ebullición** se absorbe calor (del entorno). Durante la condensación y la congelación se libera calor (hacia el entorno). El calor suministrado durante la fusión y la ebullición se utiliza para vencer o «romper» las fuerzas atractivas entre las partículas mediante el aumento de su energía cinética. El calor liberado durante la **condensación** y la **congelación** proviene de la disminución de la energía cinética media de las partículas.

Determinados sólidos, como por ejemplo el dióxido de carbono congelado (hielo seco), pueden pasar directamente a estado gaseoso sin pasar por el estado líquido. Este proceso se denomina **sublimación** y se dice que la sustancia se sublima, lo que significa que las moléculas abandonan el estado sólido con energía cinética suficiente como para existir en forma de partículas de gas. Si la temperatura desciende, las partículas de gas se frenan y vuelven a formar el sólido sin pasar por el estado líquido. Este proceso se conoce como deposición en fase vapor o simplemente deposición.



Las fuerzas (fuerzas de enlace o intermoleculares) que experimentan las partículas de los sólidos con puntos de fusión elevados son más intensas que las que experimentan los sólidos con puntos de fusión más bajos. En la Tabla 1.2 se muestra una lista de sustancias (elementos y compuestos) con sus correspondientes puntos de fusión y de ebullición.

■ **Tabla 1.2**  
Puntos de fusión y de ebullición de algunas sustancias

Sustancia y fórmula	Punto de fusión/°C	Punto de ebullición/°C
Aluminio, Al	661	2467
Etanol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-117	79
Mercurio, Hg	-30	357
Oxígeno, O <sub>2</sub>	-218	-183
Cloruro de sodio, NaCl	801	1413
Agua, H <sub>2</sub> O	0	100

Cuando el líquido se calienta, las partículas (por lo general moléculas) se mueven por todas partes cada vez más deprisa a medida que aumenta su energía cinética media. La energía cinética de las partículas varía constantemente como consecuencia de las colisiones. Algunas partículas situadas en la superficie del líquido poseen suficiente energía cinética para vencer las fuerzas de atracción entre ellas y las demás partículas del líquido, de manera que pueden escapar de la superficie para formar un gas. Este proceso se denomina **evaporación** y tiene lugar para cualquier temperatura inferior al punto de ebullición. Si la temperatura desciende el efecto se revierte y se denomina en este caso **condensación**. Las partículas de gas se mueven más lentamente y entran en la superficie del líquido.

Se puede llegar a alcanzar una temperatura (el punto de ebullición) en la que la velocidad con la que las partículas intentan escapar del líquido es tan elevada que se forman burbujas de gas en su interior. Este proceso se denomina ebullición. En el **punto de ebullición** la presión del gas creado sobre el líquido es igual a la presión del aire (presión atmosférica) (Capítulo 7).

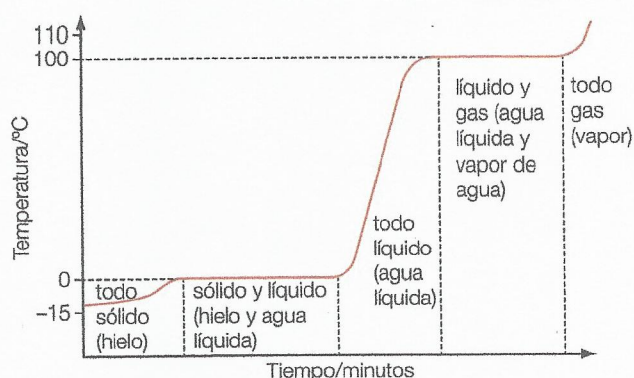
Las fuerzas (fuerzas de enlace o intermoleculares) que experimentan las partículas de los líquidos con puntos de ebullición elevados son más intensas que las que experimentan los líquidos con puntos de ebullición más bajos. En el Capítulo 4 se estudia el enlace químico y las fuerzas intermoleculares.

Cuando un gas se enfría, la energía cinética media (velocidad) de las partículas disminuye, de modo que las partículas (generalmente moléculas) se mueven más cerca unas de otras y su separación media disminuye. Las fuerzas de atracción pasan a ser significativas y, si la temperatura desciende hasta el punto de condensación, el gas se condensa hasta formar un líquido. Cuando un líquido se enfría hasta su punto de congelación (cuyo valor equivale al del punto de fusión) se congela hasta formar un sólido. Durante la condensación y la congelación se libera energía térmica.

Los cambios de estado son cambios físicos: no se forman nuevas sustancias químicas. Tanto el hielo como el agua líquida o el vapor de agua contienen moléculas con la fórmula H<sub>2</sub>O. Cuando se produce un cambio de estado, la temperatura durante el proceso se mantiene constante.

2 Identifica cuál es el cambio de estado que describe cada uno de los procesos siguientes:

- Etanol sólido que pasa a etanol líquido
- Un metal fundido que se solidifica en el interior de un molde
- Agua que se convierte en vapor a 100 °C
- Burbujas de gas etanol que se convierten en etanol líquido
- Hielo que se forma a partir del vapor de agua en el congelador de un frigorífico
- Cloruro de aluminio sólido que forma un gas cuando se calienta suavemente



■ **Figura 1.10** Gráfica que representa la variación de la temperatura del agua en función del tiempo para el cambio desde hielo a -15 °C hasta vapor a 120 °C

## Curvas de calentamiento y de enfriamiento

La gráfica representada en la Figura 1.10 se ha construido a partir de los datos obtenidos mediante el registro de las medidas de la temperatura del agua calentada de forma constante desde -15 °C hasta 120 °C (a una presión de 1 atmósfera). La curva de calentamiento muestra que se han producido dos cambios de estado. Cuando se mide la temperatura por primera vez solo hay hielo. Tras un breve intervalo de tiempo la curva se hace más plana, lo que indica que la temperatura permanece constante aunque se absorba energía térmica. Esto último significa que se está produciendo un cambio de estado.

Las moléculas de agua en el hielo se encuentran muy cerca unas de las otras, de manera que se atraen entre sí mediante

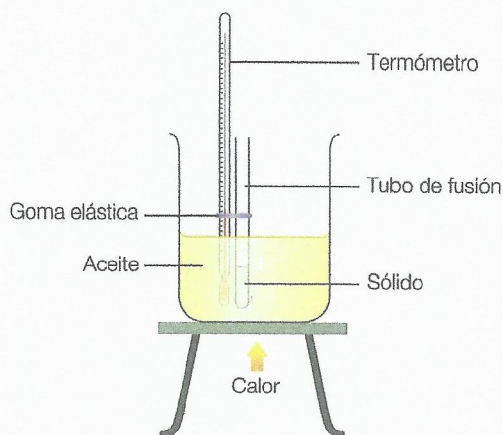


fuerzas intermoleculares. El hielo se puede fundir solo si sus moléculas obtienen la suficiente energía cinética para vencer las fuerzas de atracción entre las partículas de agua, de modo que pueda haber movimiento relativo. Esto es justamente lo que hace la energía térmica. La temperatura empieza a aumentar de nuevo solo después de que la totalidad del hielo se haya fundido. Por regla general, la curva de calentamiento de un sólido puro siempre deja de crecer en el punto de fusión para crecer rápidamente después de este. La adición o la presencia de impurezas hacen descender el punto de fusión.

En la Figura 1.11 se representa un aparato simple utilizado para determinar el punto de fusión de un sólido. Los aparatos que se comercializan a tal efecto utilizan un bloque calefactor para fundir la muestra.

La pureza de una sustancia es muy importante. Los consumidores se deben asegurar de que los alimentos y los medicamentos no contengan sustancias peligrosas para la salud, ya que incluso pequeñas cantidades de algunas sustancias químicas pueden llegar a ser mortales. Las industrias alimentarias y farmacéuticas deben realizar controles constantes para asegurarse de que las sustancias que emplean son puras.

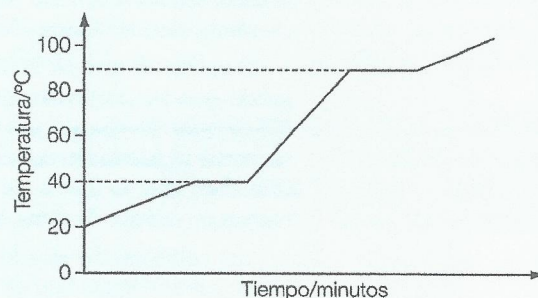
Para llevar un líquido como el agua a ebullición hay que suministrarle energía adicional. Este proceso se puede visualizar en la gráfica (Figura 1.10) en la zona donde la curva se estabiliza a 100 °C, que corresponde al punto de ebullición del agua (a una presión de 1 atmósfera). Los procesos inversos de condensación y congelación tienen lugar cuando el agua se enfría. En esta ocasión, sin embargo, se libera energía térmica cuando el gas se condensa en forma de líquido y el líquido se congela para dar lugar a un sólido. Ambos cambios de estado se producen a temperatura constante.



■ Figura 1.11 Aparato simple utilizado para determinar el punto de fusión de un sólido (en el tubo de fusión)

3 Un compuesto molecular sólido X se calienta a potencia constante durante 20 minutos. La variación de su temperatura se representa en la gráfica inferior.

- Deduce el punto de fusión y el punto de ebullición de la sustancia X.
- ¿En qué estado físico se encuentra el compuesto X a 25, 50 y 100 °C, respectivamente?
- Explica qué sucede durante la fusión y la ebullición del compuesto X.

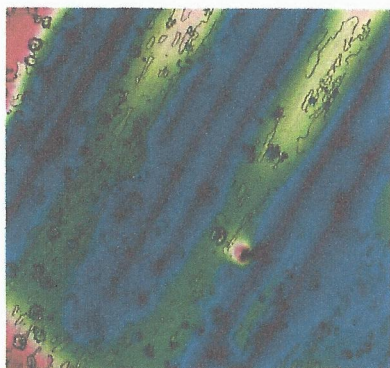


## Aplicación: Estados poco habituales de la materia

### Cristales líquidos



Los cristales líquidos (Figura 1.12) corresponden a un estado de la materia cuyo aspecto y fluidez es como el de un líquido (véase el Capítulo 22 en la página web que acompaña a este libro). Sin embargo, la disposición de sus partículas (moléculas), presenta un cierto orden y por ello se puede afirmar que, de algún modo, se comportan como cristales. Los cristales líquidos se emplean habitualmente en las pantallas de los relojes digitales, las calculadoras y los ordenadores y televisores portátiles. Son también muy prácticos para los termómetros, ya que algunos cristales líquidos cambian de color cuando cambia la temperatura.



■ Figura 1.12 Micrografía de cristales líquidos obtenida con luz polarizada

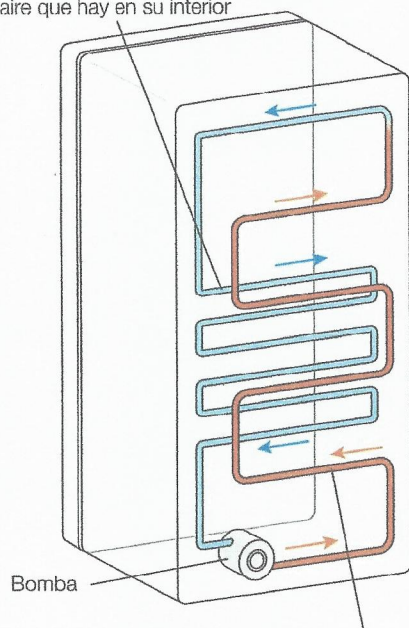
### Plasma

El plasma es un estado gaseoso sobrecalentado que consiste en una mezcla de electrones e iones positivos con cargas elevadas. Este estado se puede encontrar cuando las temperaturas son extremadamente elevadas, como en el interior de las estrellas o en presencia de campos eléctricos intensos, como en los tubos de descarga a baja presión (véase el Capítulo 2). La investigación astronómica ha revelado que el 99% de la materia del Universo se presenta en estado de plasma. La espectroscopia de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo es una técnica importante para la detección y la cuantificación de cantidades pequeñas de metales (véase el Capítulo 22 en la página web que acompaña a este libro).





El líquido refrigerador se vaporiza en los circuitos que hay por todo del congelador gracias a la energía térmica procedente del aire que hay en su interior



El líquido refrigerador se condensa en estos tubos, liberando energía térmica que calienta el aire

■ **Figura 1.13** Sistema de enfriamiento de un frigorífico



■ **Figura 1.14** Un aparato de aire acondicionado de uso doméstico



■ **Figura 1.15** Un astronauta come alimentos liofilizados a bordo del transbordador espacial Discovery

## Aplicación de las variaciones térmicas que tienen lugar durante los cambios de estado: Refrigeración

No cabe duda de la importancia de la invención del frigorífico moderno en el contexto del transporte y almacenaje de alimentos. La invención del transporte refrigerado de alimentos supuso una revolución de los mercados y del acceso a la comercialización de productos en el interior de los continentes e incluso de forma intercontinental.

El funcionamiento del frigorífico se basa en el aprovechamiento de las transferencias de energía térmica que se producen cuando un líquido volátil (con bajo punto de ebullición) se evapora y se condensa. La clave del sistema depende del hecho de que la evaporación absorbe calor procedente del entorno. En el interior del frigorífico (Figura 1.13) hay una bomba que hace circular un líquido con bajo punto de ebullición por el interior de un circuito de tubos. Este líquido volátil se evapora mediante la absorción de energía térmica procedente del aire del interior del frigorífico, con lo que los alimentos y las bebidas almacenados se mantienen fríos.

El gas (vapor) continúa circulando por el circuito y cuando sale por la parte inferior del refrigerador es comprimido por la bomba. El vapor comprimido está caliente y a medida que fluye por los conductos situados en la parte trasera del frigorífico se enfría y se condensa, volviendo al estado líquido y liberando energía térmica que calienta a su vez el aire que rodea la parte trasera del aparato. En resumen, se transfiere energía térmica desde el interior del frigorífico hacia el aire de la habitación.

El uso de un ciclo reversible de evaporación-condensación de líquidos volátiles en la refrigeración y el acondicionamiento de aire (Figura 1.14) es una de las características de la vida moderna. Antiguamente, en muchos aparatos de aire acondicionado se utilizaban habitualmente CFC (compuestos cloro-fluorocarbonados) como líquido volátil. Sin embargo, en la actualidad su fabricación y uso está restringido e incluso prohibido en la mayoría de los países. El motivo de esta restricción o prohibición es que cuando las moléculas de CFC alcanzan las capas superiores de la atmósfera, la radiación ultravioleta procedente del sol rompe los enlaces carbono-cloro, liberándose átomos de cloro. Estos átomos actúan como catalizadores de la descomposición del ozono (trioxígeno) en dióxígeno, con lo que se debilita la capa de ozono que protege a la superficie terrestre de la radiación ultravioleta intensa.

## Aplicación de la eliminación de agua a baja presión: Liofilización

El principio fundamental de la liofilización consiste en eliminar por completo el agua de un alimento sin modificar su estructura y composición fundamentales. La eliminación del agua evita el deterioro del alimento durante un largo periodo de tiempo. Los alimentos se deterioran debido a la descomposición que experimentan cuando son digeridos por las bacterias. En esta digestión se pueden liberar toxinas que a su vez provocan enfermedades o bien sustancias químicas que empeoran el sabor del alimento. Además, los enzimas presentes en los alimentos de forma natural pueden reaccionar con el oxígeno y provocar su deterioro y maduración. Las bacterias necesitan agua para sobrevivir, de manera que si eliminamos el agua de los alimentos, estos no se estropean. Los enzimas también necesitan hidratarse para reaccionar con los alimentos; por tanto, la deshidratación también evita su deterioro.

La liofilización, además, reduce de manera significativa la masa total del alimento, que está compuesto mayoritariamente por agua, de manera que su eliminación lo aligera mucho, lo que a su vez comporta una mayor facilidad de transporte. Las empresas proveedoras de alimentos para bases militares y acampadas los liofilizan con el objeto de facilitar su transporte personal. La NASA dispone de alimentos liofilizados que se adecuan al reducido espacio de los compartimentos a bordo de las naves espaciales y la Estación Espacial Internacional (Figura 1.15).



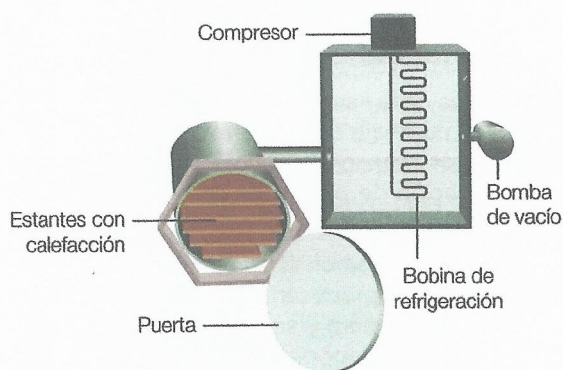


Figura 1.16 Equipo de liofilización

La liofilización normalmente no se lleva a cabo mediante simple evaporación, ya que mediante este proceso es difícil eliminar completamente el agua porque la mayor parte de esta no está expuesta directamente al aire. Siempre queda algo de actividad bacteriana y enzimática, a menos que se elimine la totalidad del agua. Además, el calor asociado al proceso de evaporación altera la forma, la estructura y la composición del alimento.

El principio fundamental en el que se basa la liofilización es la sublimación, el cambio de estado directo de sólido a gas (a temperatura constante). El descenso de la presión (por debajo de 0,6 atmósferas) y el aumento de la temperatura dan lugar a la conversión del agua en gas, y no en agua líquida.

Un equipo de liofilización convencional (Figura 1.16) consta de una cámara de liofilización con varios estantes con calefacción incorporada, una bobina de congelación conectada a un compresor de refrigeración y una bomba de vacío.

El equipo pone en marcha los compresores para hacer descender la temperatura de la cámara. El alimento se congela hasta que queda en estado sólido, de manera que se separa el agua de todo lo que la rodea a nivel molecular, aunque siga estando presente.

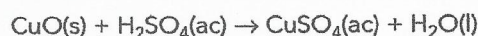
Las unidades calefactoras suministran una pequeña cantidad de calor a los estantes, de modo que el hielo cambia de fase, y, como la presión es tan baja, se convierte directamente en vapor de agua. Este vapor de agua sale de la cámara de liofilización y pasa por la bobina de congelación, donde se condensa pasando a hielo sólido, de la misma manera que el agua se congela en forma de escarcha en un día frío.

## Aplicación: Economía atómica en las reacciones químicas

La economía atómica estudia el potencial teórico de una reacción teniendo en cuenta la cantidad de átomos iniciales de todos los reactivos que dan lugar al producto que se desea obtener.

$$\% \text{ de economía atómica} = \frac{\text{masa atómica de todos los átomos utilizados}}{\text{masa atómica de todos los reactivos}}$$

Tomemos como ejemplo la preparación en laboratorio del sulfato de cobre(II) a partir de óxido de cobre(II) y ácido sulfúrico, una reacción ácido-base. Este cálculo se explica más adelante en este mismo capítulo e implica calcular la masa de un único mol de cada sustancia a partir de la fórmula y de las masas atómicas relativas de los elementos.



Masa de los átomos iniciales:

$$\text{CuO} = 63,5 + 16 = 79,5 \text{ g}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 2 + 32 + 64 = 98 \text{ g}$$

$$\text{Total} = 177,5 \text{ g}$$

Masa del producto deseado:

$$\text{CuSO}_4 = 63,5 + 32 + 64 = 159,5 \text{ g}$$

$$\% \text{ de economía atómica} = \frac{159,5}{177,5} \times 100 = 89,9\%$$

A continuación se muestra la economía atómica para la producción de etanol a partir de eteno y vapor. Se trata de una reacción denominada de adición o hidratación.



$$\% \text{ de economía atómica} = \frac{46}{46} \times 100 = 100\% \text{ (no hay productos indeseados)}$$

Una economía atómica elevada significa que hay una mayor utilización de los átomos de los reactivos para la obtención de productos finales útiles. Es decir, hay un mejor uso de los materiales y también una menor formación de residuos.

## Química verde (o química sostenible)

En la química verde se emplean sustancias químicas y procesos químicos diseñados para reducir o eliminar el impacto medioambiental. El uso y la producción de estas sustancias químicas pueden comportar la reducción de residuos, la obtención de subproductos no tóxicos y el aumento de la eficiencia. Los químicos industriales evalúan las distintas rutas químicas y sus costes, tanto económicos como medioambientales, mediante el cálculo de la eficiencia relativa de las reacciones químicas asociadas. El porcentaje obtenido proporciona un sistema para comparar la cantidad teórica

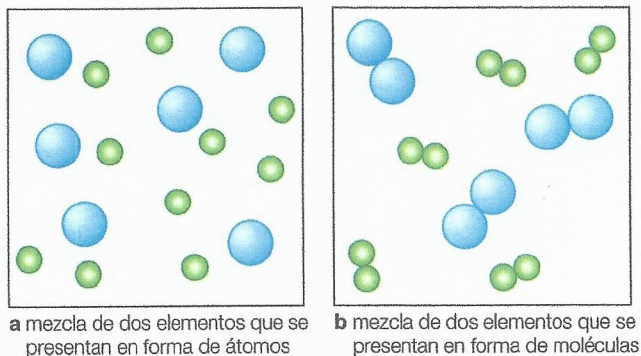
4 Calcula la economía atómica para la reacción entre el carbono y el vapor de agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno.



de producto con la cantidad real, y solía representar la mejor manera de evaluar la eficiencia de una reacción. No obstante, el cálculo de la «economía atómica» se ha convertido en un importante método para comparar la eficiencia de diversas reacciones químicas. La economía atómica es una medida de la proporción de átomos de reactivos que se incorporan al producto deseado de una reacción química. Su cálculo, por tanto, también representa un indicador de la proporción de átomos de reactivos que componen los residuos.

## ■ Mezclas

En una mezcla de dos elementos hay dos tipos de átomos que no se encuentran enlazados químicamente. En la Figura 1.17 se muestra una mezcla de elementos que se presentan en forma de átomos y otra mezcla en la que se presentan en forma de moléculas diatómicas.



■ **Figura 1.17** Representación en forma de partículas de una mezcla de átomos y una mezcla de moléculas

Un compuesto siempre contiene la misma proporción (respecto a la masa) de cada elemento. Por ejemplo, el sulfuro de hierro(II) contiene hierro y azufre según la proporción 55,85 a 32,06, es decir, 1742 a 1000. Una mezcla, en cambio, puede contener cualquier proporción de cada uno de los elementos. Por ejemplo, el porcentaje (en masa) de azufre en una mezcla de hierro-azufre puede ir desde prácticamente 0% hasta casi un 100%.

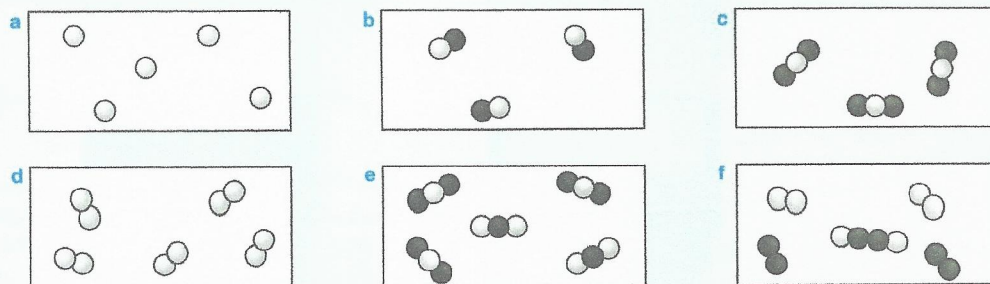
Las aleaciones son mezclas de metales y otros elementos (a menudo carbono) que se han fundido conjuntamente y se han dejado solidificar. Entre las aleaciones más habituales se encuentran el latón (una mezcla de cobre y zinc) y el bronce (cobre y estaño).

En la Tabla 1.3 se resumen las diferencias principales entre las mezclas de elementos y los compuestos.

■ **Tabla 1.3**  
Diferencias principales  
existentes entre las  
mezclas de elementos y  
los compuestos

Mezcla	Compuesto
Contiene dos o más sustancias (elementos o compuestos)	Es una única sustancia pura
La composición es variable	La composición (en cuanto a masa) es fija
Cuando se forma la mezcla no tiene lugar reacción química	Cuando se forma un compuesto tiene lugar una reacción química
Las propiedades son las correspondientes a los elementos o compuestos individuales	Las propiedades son muy distintas a las de los elementos que lo componen

5 ¿Qué contiene cada uno de los recuadros? ¿Un elemento, un compuesto o una mezcla?

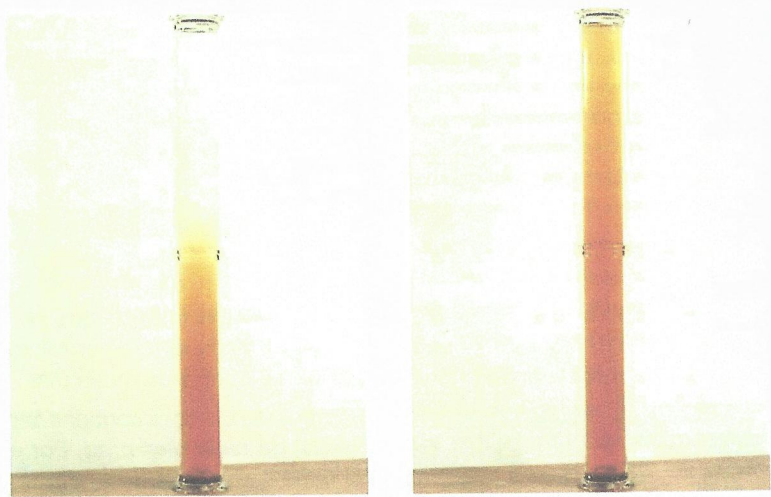


## ■ Tipos de mezclas

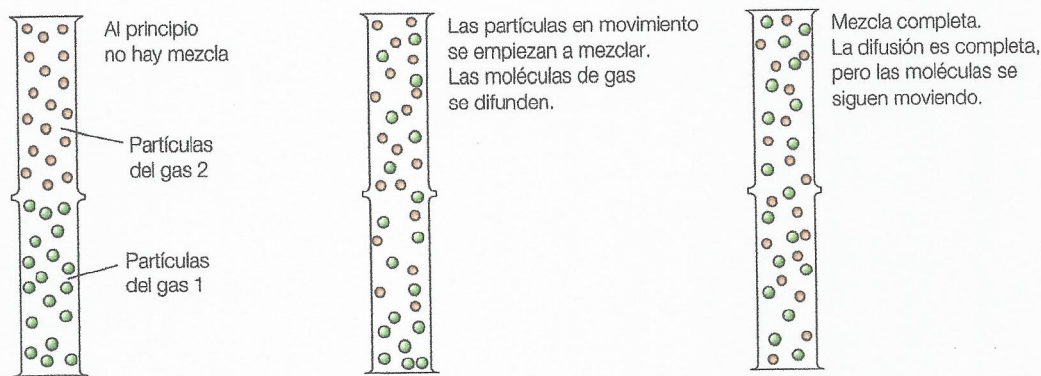
Existen muchos tipos distintos de mezclas. Una de las posibles clasificaciones de las mezclas es en **homogéneas** o **heterogéneas**. Por ejemplo, si introducimos bromo gaseoso en una columna de gas llena de aire (principalmente nitrógeno), el bromo se difunde y se extiende uniformemente a través de ambas columnas (superior e inferior) (Figura 1.18). Las concentraciones de bromo y de nitrógeno serán las mismas a través de ambas columnas de gas. Se dice que una mezcla de gases es homogénea cuando tiene una composición uniforme o constante. En la Figura 1.19 se muestra cómo se puede utilizar la teoría molecular para explicar la difusión de los gases. Los gases se difunden rápidamente porque sus partículas se desplazan con rapidez y existen grandes espacios entre las moléculas.



■ **Figura 1.18**  
Al cabo de 24 horas el humo naranja correspondiente al bromo se ha difundido a través de ambas columnas (superior e inferior)

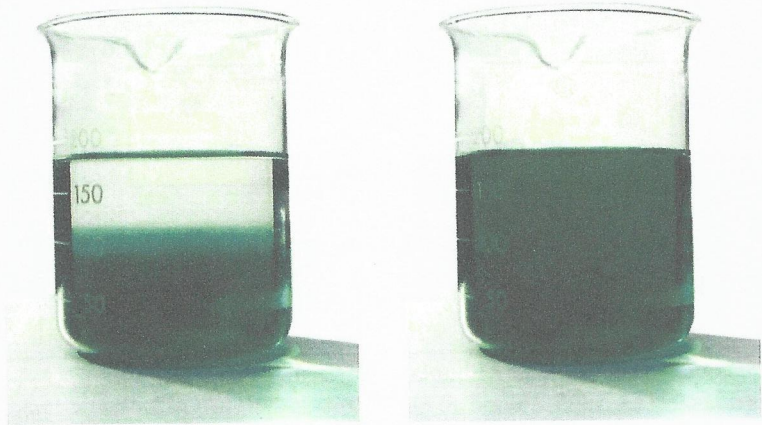


■ **Figura 1.19**  
Descripción mediante partículas de la difusión de los gases



La difusión también se produce en los líquidos (Figura 1.20), pero en este caso se trata de un proceso mucho más lento que en los gases debido a que las partículas del líquido se mueven mucho más lentamente porque poseen mucha menos energía cinética. La disolución resultante es homogénea y la concentración de sulfato de níquel(II) será la misma en cualquier punto del interior de la disolución.

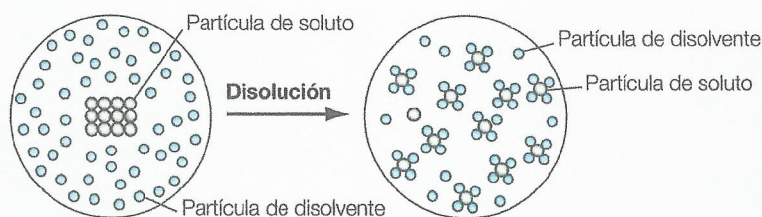
■ **Figura 1.20**  
La difusión en el interior de la disolución de sulfato de níquel(II) puede tardar días en alcanzar el estadio que se muestra a la derecha



La teoría cinético molecular permite explicar fácilmente el proceso de la disolución del sulfato de níquel(II). Las partículas de agua (el disolvente) colisionan con las partículas de la sustancia que se está disolviendo (el soluto). Cuando colisionan, se atraen entre sí. Las partículas de agua se apartan e interaccionan con las de soluto (iones níquel y sulfato) procedentes del soluto sólido (sulfato de níquel(II)). Las moléculas de agua rodean a las partículas de soluto y a medida que las moléculas de agua se desplazan, las partículas de soluto se extienden por la disolución. En la Figura 1.21 se representan partículas de disolvente que disuelven un único tipo de partículas de soluto. Este proceso se denomina hidratación.



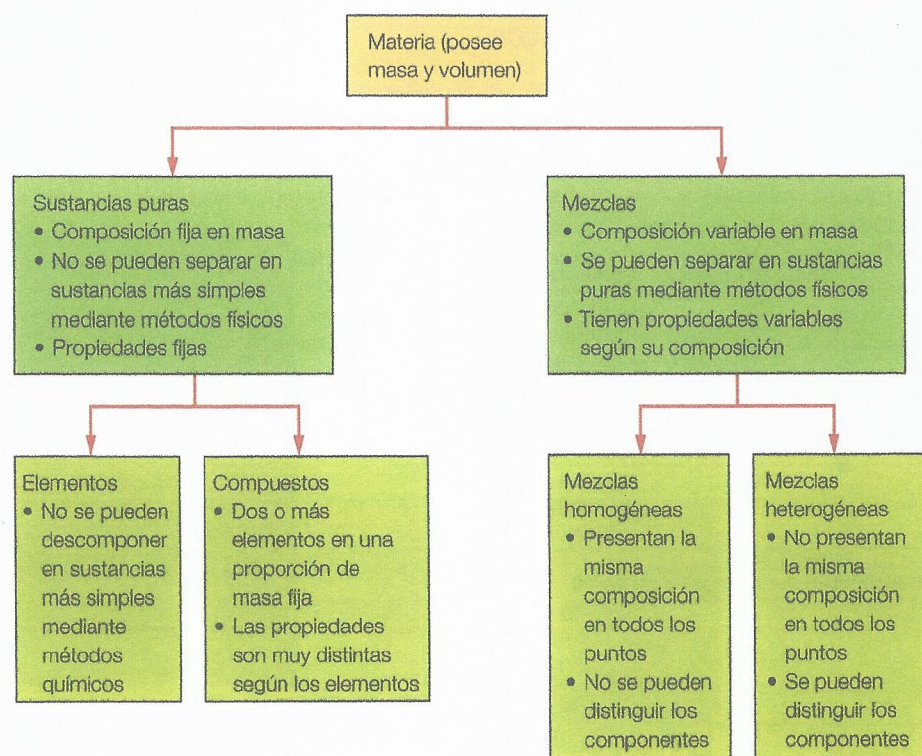
**Figura 1.21**  
Descripción simplificada  
mediante partículas de  
una disolución



- 6 Clasifica cada una de las siguientes mezclas en homogéneas o heterogéneas: vinagre (ácido etanoico y agua), aceite de cocina y agua, mezcla de helio e hidrógeno gaseosos, hierro y azufre, agua del mar, sangre, aire, soldadura (mezcla de metales de bajo punto de fusión).

En una mezcla heterogénea la composición no es uniforme (no es igual) en toda la mezcla y en ocasiones se pueden observar los distintos componentes. Por ejemplo, si mezclamos agua y aceite se pueden observar dos capas distintas. Los dos líquidos no se mezclan y se dice que son inmiscibles. En cambio, si mezclamos agua con etanol se observa una capa uniforme. En este caso se dice que los líquidos son miscibles y se forma una mezcla homogénea.

A nivel macroscópico (en bloque) podemos clasificar la materia en mezclas y en sustancias puras que, a su vez, se pueden subdividir tal como se muestra en la Figura 1.22.



**Figura 1.22** Clasificación de la materia

Los químicos suelen preferir las sustancias puras porque tienen siempre las mismas propiedades físicas y químicas, mientras que las propiedades de una sustancia impura son variables. Casi todas las sustancias puras han pasado por dos estadios: han sido separadas de una mezcla y han sido sometidas a una prueba para determinar su pureza.



Existen diversos métodos instrumentales para detectar elementos y compuestos (véanse los Capítulos 21 y 22 en la página web que acompaña a este libro), como por ejemplo la espectrometría de masas (EM), la resonancia magnética nuclear (RMN), diversos tipos de cromatografía, la espectroscopia de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP, por sus siglas en inglés) y la espectroscopia con infrarrojos (IR). Estos instrumentos permiten a los químicos investigar y descubrir qué elementos se encuentran presentes en la sustancia, en qué cantidad y, en algunos casos, obtener información sobre la estructura de la sustancia. Los científicos forenses también utilizan estas técnicas porque son muy precisas y sensibles: solo se requieren cantidades muy pequeñas de muestra.



Separación de mezclas

Para poder separar las sustancias de una mezcla es necesario determinar algunas diferencias físicas entre ellas. En la Tabla 1.4 se resumen algunas técnicas habituales de separación.

■ Tabla 1.4  
Técnicas habituales de separación

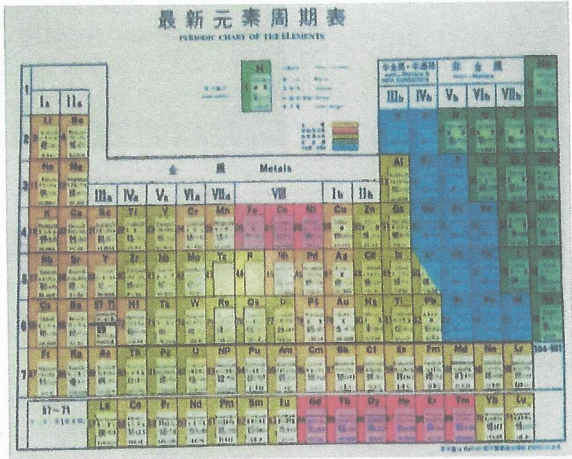
Tipo de mezcla	Nombre de la técnica de separación	Diferencia física	Ejemplos de separación de mezclas
Sólido insoluble y líquido	Filtración	Solubilidad	Arena y agua; carbonato cálcico (yeso) y agua
Dos líquidos miscibles	Destilación (simple y fraccionada)	Punto de ebullición	Etanol (alcohol) y agua
Sólido soluble y líquido	Cristalización o evaporación	Volatilidad	Cloruro de sodio (sal común) y agua
Sólidos solubles	Papirocromatografía	Solubilidad	Colorantes alimentarios; pigmentos vegetales
Dos líquidos inmiscibles	Decantación	Insolubilidad	Agua y petróleo; agua y aceite

■ Símbolos químicos

Cada elemento químico se representa mediante un símbolo químico (Tabla 1.5) que consta de una o dos letras. La primera letra es siempre mayúscula y la segunda es siempre minúscula. Los símbolos químicos son internacionales (Figura 1.23).

Nombre del elemento químico	Símbolo químico	Comentario
Hidrógeno	H	La primera letra del nombre
Calcio	Ca	Las primeras dos letras del nombre
Cloro	Cl	La primera y una de las letras del nombre
Sodio	Na	Dos letras procedentes del nombre en latín: <i>natrium</i>

■ Tabla 1.5 Algunos elementos químicos y sus símbolos



■ Figura 1.23 Tabla periódica en mandarín

Algunos elementos químicos deben su nombre a personas, personajes míticos o lugares (Tabla 1.6).

■ Tabla 1.6  
Algunos elementos químicos y los orígenes de sus nombres

Nombre y símbolo del elemento	Origen del nombre	Nota adicional
Galio (Ga)	El nombre latino de Francia ( <i>Gallia</i> )	El descubridor de este metal, Lecoq de Boisbaudran, añadió sutilmente una referencia a su nombre: Lecoq (gallo) en latín es <i>gallus</i>
Niobio (Nb)	Niobe, una mujer mortal de la mitología griega	Niobe es un personaje de la película <i>Matrix Reloaded</i> (no está relacionado con el nombre del elemento)
Vanadio (V)	Diosa escandinava <i>Vanadis</i> ( <i>Freyja</i> )	
Helio (He)	<i>Helios</i> es el nombre griego del Sol	El helio se descubrió en el Sol antes de ser descubierto en la Tierra
Mendelevio (Md)	En honor de Dimitri Mendeleyev, que formuló la primera tabla periódica en 1869	Este elemento fue sintetizado en 1955 por un equipo en el que figuraba Glenn Seaborg





## Símbolos químicos y ecuaciones internacionales



■ Figura 1.24

El kanji (pictograma) japonés para el azufre (se traduce como «sustancia amarilla»)

El actual sistema de notación química fue inventado por el químico sueco Berzelius (1779-1848). En este sistema tipográfico, los símbolos no son abreviaturas (aunque cada uno de ellos está compuesto por letras del alfabeto latino), sino símbolos que en principio pueden ser utilizados por personas de todas las lenguas y alfabetos. A cada elemento químico se le asignó un único símbolo químico según el nombre del elemento, aunque no necesariamente en un idioma determinado. Por ejemplo, al tungsteno se le asigna el símbolo «W» en honor de la palabra alemana que lo designa, *wolfram* (en español wolframio). Los símbolos químicos se entienden internacionalmente, mientras que los nombres de los elementos pueden necesitar traducción. No obstante, en ocasiones hay diferencias; por ejemplo, los alemanes han utilizado la «J» en lugar de la «I» para el yodo (o yodo) para que este carácter no se confunda con el número romano I.

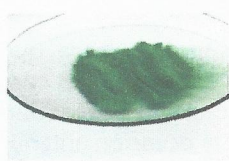
El «lenguaje» de la química trasciende con frecuencia las fronteras culturales, lingüísticas y nacionales. Aunque los símbolos de los elementos químicos son internacionales, los nombres de estos mismos elementos dependen a veces de la lengua empleada, con un sufijo que acostumbra a ser característico de cada lengua. Por ejemplo, el magnesio en español pasa a ser *magnesium* en inglés, *magnésium* en francés, *magnesium* en griego y *magnij* en ruso. En japonés, *katakana* reproduce el sonido del término «magnesium» en inglés.

## ■ Fórmulas químicas

Cada compuesto químico se representa mediante una única fórmula química. La fórmula de un compuesto cualquiera se puede determinar mediante la realización de un experimento apropiado. La lista de iones que se muestra en la Tabla 1.7 permite deducir las fórmulas de muchos compuestos. Un ion poliatómico o compuesto es un ion que contiene más de dos átomos unidos mediante enlace covalente con una carga asociada; un ion simple está formado por un único elemento.

■ Tabla 1.7

Lista de los iones más comunes



■ Figura 1.25

Una muestra del compuesto carbonato de cobre(II),  $\text{CuCO}_3$  [ $\text{Cu}^{2+} \text{CO}_3^{2-}$ ]

Iones positivos	
Iones simples	Fórmula
Sodio	$\text{Na}^+$
Potasio	$\text{K}^+$
Hidrógeno	$\text{H}^+$
Cobre(II)	$\text{Cu}^{2+}$
Hierro(II)	$\text{Fe}^{2+}$
Magnesio	$\text{Mg}^{2+}$
Calcio	$\text{Ca}^{2+}$
Hierro(III)	$\text{Fe}^{3+}$
Aluminio	$\text{Al}^{3+}$
Iones compuestos o poliatómicos	
Amonio	$\text{NH}_4^+$

Iones negativos	
Iones simples	Fórmula
Cloruro	$\text{Cl}^-$
Bromuro	$\text{Br}^-$
Ioduro (o yoduro)	$\text{I}^-$
Óxido	$\text{O}^{2-}$
Sulfuro	$\text{S}^{2-}$
Iones compuestos o poliatómicos	
Nitrato	$\text{NO}_3^-$
Nitrito	$\text{NO}_2^-$
Sulfato	$\text{SO}_4^{2-}$
Sulfito	$\text{SO}_3^{2-}$
Carbonato	$\text{CO}_3^{2-}$
Fosfato(V)	$\text{PO}_4^{3-}$
Hidróxido	$\text{OH}^-$

En la formación de un compuesto (Figura 1.25), el número de iones utilizados es el que hace que el número de cargas positivas equivalga al número de cargas negativas. Los compuestos iónicos son neutros desde el punto de vista eléctrico.

A continuación se muestran algunos ejemplos del uso de las cargas de los iones para deducir la fórmula de un compuesto:

- El sulfato de sodio está compuesto por iones sodio,  $\text{Na}^+$ , e iones sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Para garantizar la neutralidad eléctrica es necesario que haya el doble de iones sodio que de iones sulfato. Por tanto, la fórmula del sulfato de sodio es  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [ $2\text{Na}^+ \text{SO}_4^{2-}$ ].
- El hidróxido de magnesio está compuesto por iones magnesio,  $\text{Mg}^{2+}$ , e iones hidróxido,  $\text{OH}^-$ . Para garantizar la neutralidad eléctrica es necesario que haya el doble de iones hidróxido que de iones magnesio. Por tanto, la fórmula del hidróxido de magnesio es  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [ $\text{Mg}^{2+} 2\text{OH}^-$ ].

El subíndice que aparece después del paréntesis (como en  $(\text{OH})_2$  en la fórmula del hidróxido de magnesio) multiplica a todos los iones compuestos o poliatómicos que hay en el interior del paréntesis.

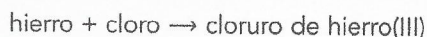
7 Deduce las fórmulas del fosfato de hierro(II), el yoduro (yoduro) de amonio, el nitrato de aluminio, el bromuro de calcio y el óxido de hierro(II).



## ■ Ecuaciones químicas

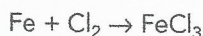
Las reacciones químicas son el punto central de la química y es importante que la transición desde los reactivos a los productos se represente con la mayor precisión posible. A cada reacción le corresponde una ecuación. La reacción del hierro con el cloro se utiliza como ejemplo para mostrar cómo se escribe correctamente una ecuación química.

- Escribimos la ecuación con palabras, por ejemplo:



El signo de adición significa «reacciona con» y la flecha significa «da como resultado» y muestra el sentido de la reacción. (Cabe destacar que algunas reacciones son reversibles, lo que se indica con una flecha de doble sentido ( $\rightleftharpoons$ ), y que tanto la reacción en un sentido como la reacción en el otro se producen simultáneamente (Capítulo 7)).

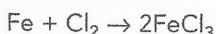
- Introducimos las fórmulas químicas correctas para los reactivos y para los productos.



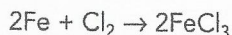
Esta ecuación se encuentra desajustada: los reactivos contienen (en total) un único átomo de hierro y dos átomos de cloro, pero los productos contienen (en total) un único átomo de hierro y tres átomos de cloro.

- Ajustamos la ecuación asegurándonos de que el número total de átomos de cada elemento es igual en ambos miembros de la ecuación. Esto último lo conseguiremos introduciendo unos números enteros denominados **coeficientes**, que multiplican a todas las fórmulas que los siguen. Las fórmulas químicas *no* se deben alterar.

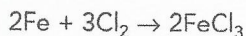
La selección de los coeficientes se efectúa mediante el método de «prueba y error» o basándonos en la inspección, aunque una aproximación habitual es la que consiste en comenzar con cualquiera de los números impares de las fórmulas y duplicarlos para convertirlos en pares. Los elementos representados por moléculas se deben dejar para el final para que sus coeficientes no desajusten a ninguna otra molécula. Si aplicamos esta aproximación a la ecuación del ejemplo obtenemos:



seguida por:



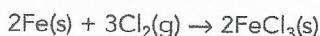
y finalmente:



Esta ecuación está ahora ajustada: el número total de átomos de cada elemento es igual en ambos miembros de la ecuación; a saber, dos átomos de hierro y seis átomos de cloro.

El ajuste de una ecuación es una consecuencia de la **ley de conservación de la masa**, que afirma que durante una reacción química los átomos no se pueden ni crear ni destruir. Los coeficientes que aparecen en una ecuación simbólica ajustada indican las proporciones de reacción en moles para cantidades estequiométricas de los reactivos. Por ejemplo, la ecuación anterior indica que dos moles de átomos de hierro reaccionan con tres moles de moléculas de cloro para producir dos moles de cloruro de hierro(III) (unidades fórmula).

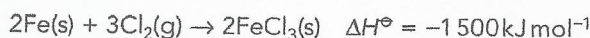
- Finalmente, debemos incluir los estados físicos de los reactivos y de los productos entre paréntesis después de las fórmulas químicas:



En este caso el símbolo de estado (s) representa un sólido, (l) representa un líquido puro, (g) representa un gas puro y (ac) representa una disolución acuosa.

- Si un elemento aparece en más de una sustancia en un mismo lado de la ecuación debemos dejar su ajuste para el final. También debemos mantener los iones poliatómicos, por ejemplo  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , como una unidad durante el proceso de ajuste.

Las ecuaciones también pueden contener información adicional que indica la magnitud de la variación térmica producida durante la reacción. Esta magnitud dependerá de los estados físicos de los reactivos y de los productos, lo que remarca la importancia de incluir símbolos del estado físico en las ecuaciones simbólicas. Por ejemplo:

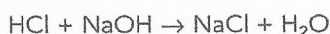




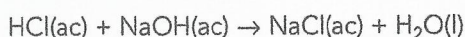
indica que cuando se forman dos moles de cloruro de hierro(III) mediante síntesis directa en condiciones estándar (25 °C y una presión de 1 atmósfera), se liberan 1 500 kilojulios de energía térmica. Esta ecuación se denomina ecuación termoquímica (Capítulo 5).

Una ecuación se puede interpretar tanto a nivel atómico como a nivel macroscópico o visible. La adición de símbolos de estado o de la variación de entalpía convierte a la ecuación en macroscópica.

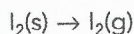
La inclusión de símbolos de estado en las ecuaciones químicas resulta muy útil y su ausencia puede conducir a errores. Si no hay símbolos de estado, se supone que tanto los reactivos como los productos se encuentran en sus estados físicos habituales a temperatura y presión ambientales.



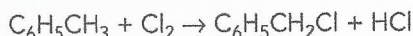
La interpretación exacta de la ecuación anterior es «un mol de cloruro de hidrógeno gaseoso y un mol de hidróxido de sodio sólido reaccionan para dar un mol de cloruro de sodio sólido y un mol de agua líquida», pero, en condiciones anhidras (en ausencia de agua), es muy improbable que se produzca una reacción química como esta porque el HCl necesita disolverse en agua para reaccionar. Lo más seguro es que la ecuación anterior estuviera formulada con la intención de resumir la reacción de neutralización entre disoluciones acuosas de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio:



Los símbolos de estado son cruciales cuando las ecuaciones termoquímicas (véase el Capítulo 5) se escriben para resumir una ecuación química y su variación de energía asociada. Debemos incluirlos cuando escribimos una ecuación que resume un cambio de fase (véase el Capítulo 7), como ocurre por ejemplo en la sublimación del yodo (iodo):



Si el objetivo de la ecuación es puramente estequiométrico, es decir, relativo a las cantidades de las sustancias que reaccionan, los símbolos de estado pueden ser redundantes, como ocurre por ejemplo en:



Un mol de metilbenceno reacciona con un mol de cloro para formar un mol de clorometilbenceno y un mol de cloruro de hidrógeno. Esta reacción se produce con independencia del estado físico de los reactivos aunque, obviamente, la reacción será muy lenta si uno de los reactivos o ambos son sólidos (véase el Capítulo 6) mantenidos a baja temperatura.

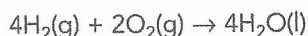
También cabe destacar que algunas reacciones no se producen aunque podamos escribir y ajustar las ecuaciones, por ejemplo



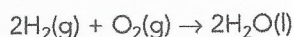
Por tanto, antes de escribir las ecuaciones de reacciones de reemplazamiento debemos consultar cuál es la reactividad o la serie electroquímica (Capítulo 9).

## Cuestiones adicionales sobre ecuaciones químicas

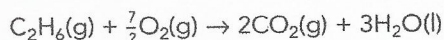
Cuando construimos una ecuación ajustada debemos asegurarnos de que el conjunto final de coeficientes esté compuesto por números primos entre sí, es decir, sin más factores comunes que el 1. Por ejemplo, esta ecuación está ajustada:



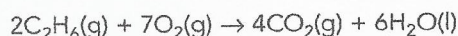
No obstante, todos los coeficientes tienen el factor común 2. Dividimos entre 2 para eliminar los factores comunes:



El uso de coeficientes fraccionados en el proceso de ajuste está permitido (e incluso a veces es necesario), como por ejemplo:



Por regla general no se mantiene el coeficiente fraccionado hasta el final. En nuestro caso, para eliminar la fracción basta con multiplicar los coeficientes por 2:

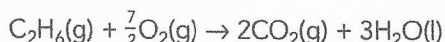




- 8 Escribe ecuaciones ajustadas que describan la reacción entre el tetracloruro de silicio y el agua para formar ácido silícico ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) y ácido clorhídrico y la descomposición del clorato (V) de potasio,  $\text{KClO}_3$ , para formar cloruro de potasio y oxígeno.

Sin embargo, es necesario utilizar coeficientes fraccionados cuando una ecuación representa la entalpía molar estándar de combustión. La entalpía molar estándar de combustión representa la variación de energía cuando un mol de un compuesto experimenta una combustión completa en presencia de exceso de oxígeno (Capítulo 5).

Por tanto la ecuación:

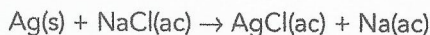


representa correctamente la entalpía molar estándar de la combustión del etano.

También debemos remarcar que algunas reacciones *no* se producen aunque podamos escribir ecuaciones ajustadas. Algunos ejemplos son:



y

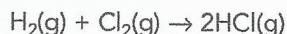


## Información contenida en una reacción química

A nivel cualitativo, una ecuación química proporciona los nombres (atendiendo a las reglas establecidas) de los diversos reactivos y productos, además de proporcionar directamente sus estados físicos. A nivel cuantitativo, la ecuación expresa la siguiente información:

- los números relativos de entidades químicas de los reactivos y los productos asociados a la reacción química
- las cantidades relativas (en moles) de los reactivos y productos
- las masas de reacción relativas de los reactivos y productos
- los volúmenes relativos de los reactivos y productos gaseosos.

Consideremos la siguiente ecuación:



Desde el punto de vista cualitativo, indica que el hidrógeno reacciona con el cloro para formar cloruro de hidrógeno. Tanto el hidrógeno como el cloro y el cloruro de hidrógeno se encuentran en forma gaseosa.

Desde el punto de vista cuantitativo contiene la siguiente información:

- un mol de moléculas de hidrógeno reacciona con un mol de moléculas de cloro para formar dos moles de moléculas de cloruro de hidrógeno
- 2 gramos de hidrógeno reaccionan con 71 gramos de cloro para formar 73 gramos de cloruro de hidrógeno
- un volumen de hidrógeno reacciona con un volumen de cloro para formar dos volúmenes de cloruro de hidrógeno (véase la ley de Avogadro).



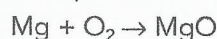
En la página web que acompaña a este libro figura una introducción a los distintos tipos de reacciones químicas que encontraremos en el programa de Química IB.



## Deducción de las ecuaciones químicas cuando se especifican los reactivos y los productos

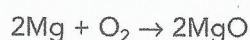
El magnesio se quema en presencia de oxígeno para formar óxido de magnesio. Escribimos una ecuación ajustada para esta reacción.

Reemplazamos los nombres por sus fórmulas:



Esta ecuación no está ajustada, ya que hay dos átomos de oxígeno en el miembro izquierdo y solo uno en el miembro derecho. Es imposible que en una reacción química se creen o se destruyan átomos.

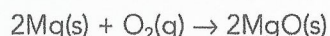
La ecuación debe ser ajustada. La ecuación correcta es



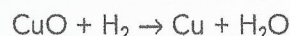
Una ecuación ajustada debe contener el mismo número de átomos de cada elemento en ambos lados de la flecha. Las ecuaciones se ajustan mediante la colocación de coeficientes delante de las fórmulas.



Las ecuaciones deberían contener los símbolos de estado introducidos para indicar los estados físicos de las sustancias, por ejemplo



A la hora de escribir símbolos de estado se deben tener en cuenta las condiciones bajo las que se produce la reacción. Por ejemplo, el hidróxido de cobre(II) reacciona con el hidrógeno según la siguiente ecuación:



Pero esta reacción solo se produce con calentamiento, por tanto el agua estará en forma de vapor y no en forma líquida. Por tanto, la ecuación se escribe:



### Enlace con la teoría del conocimiento

*Las ecuaciones químicas son el «lenguaje» de la química. ¿En qué sentido puede el uso de lenguajes universales ayudar a la búsqueda del conocimiento o en cambio entorpecerla?*

Las ecuaciones químicas (presuponiendo que aceptamos la existencia de átomos y de electrones) son indiscutiblemente universales, pero constituyen solo uno de los múltiples aspectos que conforman el «lenguaje» de la química. Son un ejemplo de cómo el conocimiento salva la distancia entre los fenómenos macroscópicos y los sub-microscópicos. Además, existe una vasta nomenclatura (reglas para nombrar los compuestos), así como un amplio abanico de términos químicos y de relaciones matemáticas que contribuyen a conformar el «lenguaje».

Los símbolos químicos introducidos por Berzelius proporcionaron las herramientas necesarias para que la química moderna se pudiera desarrollar a partir de la alquimia. El hecho de disponer de nombres estandarizados tanto para los compuestos como para los elementos (nomenclatura de la IUPAC) fue uno de los puntos clave para el progreso de la química moderna. Así, se podría afirmar que los beneficios superaron a las desventajas. Sin embargo, el desarrollo de términos especializados o jergas puede hacer que los distintos ámbitos de la química sean cada vez más opacos (poco claros) para las personas procedentes de otros ámbitos, «los de fuera», de manera que la transferencia de los conocimientos adquiridos en un ámbito determinado tarda mucho en llegar a otros ámbitos a los que se pueden aplicar los mismos principios.

### Enlace con la teoría del conocimiento

*El descubrimiento del oxígeno por parte de Lavoisier, que refutó la teoría del flogisto para explicar la combustión, constituye un ejemplo de cambio de paradigma. ¿Cómo progresa el conocimiento científico?*

La teoría del flogisto fue propuesta por Johann Becher (1635-1682) y Georg Stahl (1660-1734). Se trataba de una teoría de la combustión (quema) y de la oxidación que tuvo una influencia considerable en el progreso de la química. Su principal hipótesis consistía en suponer que todos los materiales que se podían quemar contenían una sustancia que se parecía al fuego y que se denominaba flogisto (en griego, relativo al fuego).

Según esta teoría, tanto la quema como la oxidación representan un escape de flogisto. El aire es necesario para ambos procesos, ya que el flogisto se absorbe en su interior. Cuando el aire se satura de flogisto, este ya no tiene lugar a donde ir y la llama se apaga o la oxidación se detiene.

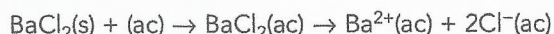
Aunque la teoría tenía sentido cualitativo y podía explicar la quema y la oxidación, presentaba en cambio un defecto cuantitativo: no podía dar cuenta adecuadamente de las variaciones de masa que se observaban en la quema y en la oxidación. Ya en 1630 se sabía que cuando se oxidaba un trozo de hierro, la herrumbre formada pesaba más que el hierro original. Algunos defensores de la teoría del flogisto intentaron explicar este hecho argumentando que el flogisto tenía masa negativa. Sin embargo, cuando se quema un trozo de carbón vegetal, de nuevo suponiendo una pérdida de flogisto, su masa disminuye. Posteriormente, la teoría del flogisto fue refutada por el trabajo del químico francés Lavoisier y el químico inglés Priestley.



■ **Figura 1.26**  
Precipitado de sulfato de bario

### ■ Ecuaciones iónicas

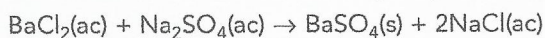
Cuando una sustancia iónica soluble se disuelve en agua, los iones se separan y se comportan independientemente. Por ejemplo, si se disuelve cloruro de bario en agua, se forman iones bario e iones cloruro hidratados:



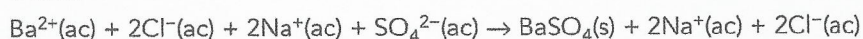
Los iones bario y cloruro experimentan sus reacciones características con independencia de los demás iones que puedan estar presentes en la disolución. Por ejemplo, los iones bario en disolución reaccionan con los iones sulfato en disolución para formar un precipitado blanco de sulfato de bario (Figura 1.26)



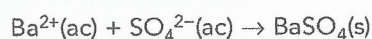
Si se mezcla una disolución de cloruro de bario,  $\text{BaCl}_2$ , con una disolución de sulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se produce rápidamente un precipitado de sulfato de bario,  $\text{BaSO}_4$ . Las ecuaciones siguientes describen la formación del precipitado:



o bien



La segunda ecuación indica que los iones sodio y cloruro *no* han experimentado ningún cambio: existen en forma de iones independientes tanto antes como después de que tenga lugar la reacción. Se les denomina **iones espectadores** y se pueden eliminar de la ecuación para generar una **ecuación iónica neta**:



Esta ecuación se puede interpretar de la siguiente manera: cualquier sal soluble de bario reacciona con cualquier sulfato soluble para producir sulfato de bario.

A continuación se resume la solubilidad de las sales más frecuentes:

- Todas las sales de sodio, potasio y amoníaco son solubles.
- Todos los nitratos son solubles.
- Todos los cloruros son solubles excepto el cloruro de plata y el cloruro de plomo(II).
- Todos los sulfatos son solubles excepto el sulfato de calcio, el sulfato de bario y el sulfato de plomo(II).
- Los carbonatos de sodio, potasio y amonio son solubles pero los demás carbonatos son insolubles.

Las ecuaciones iónicas netas siempre deben tener la misma carga neta en ambos miembros de la ecuación. En la ecuación anterior, la carga neta en ambos miembros de la ecuación es cero.

Se pueden escribir ecuaciones iónicas netas siempre que las reacciones se produzcan en una disolución acuosa en la que algunos de los iones presentes originalmente se eliminen de la disolución, o cuando se formen iones no presentes originalmente. Los iones se eliminan de la disolución mediante los procesos siguientes:

- formación de un precipitado insoluble
- formación de moléculas que contienen solo enlaces covalentes
- formación de nuevas especies químicas iónicas
- formación de un gas.

- 9 Escribe ecuaciones «moleculares» e iónicas ajustadas que describan las reacciones siguientes: disoluciones de nitrato de plata y cloruro de sodio para formar cloruro de plata y nitrato de sodio; ácido clorhídrico e hidróxido de sodio para formar cloruro de sodio y agua; cinc y disolución de sulfato de cobre(II) para formar sulfato de cinc y cobre; carbonato de sodio y ácido clorhídrico para formar cloruro de sodio, agua y dióxido de carbono.



## ■ IUPAC

La IUPAC es la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (del inglés International Union of Pure and Applied Chemistry), una organización científica internacional que no está asociada a ningún gobierno en particular. La IUPAC establece los patrones mundiales para los nombres de las sustancias inorgánicas y orgánicas (nomenclatura), los símbolos químicos y las unidades. La IUPAC fue constituida en 1919 por químicos que reconocían la necesidad de una estandarización en la química. Además de establecer directrices, la IUPAC contribuye en ocasiones a resolver disputas, como por ejemplo la decisión de utilizar (en inglés) el término «sulfur» en lugar de «sulphur».

### Naturaleza de la ciencia

### Realización de mediciones cuantitativas que se reproduzcan exactamente para asegurar la fiabilidad – leyes de la combinación química

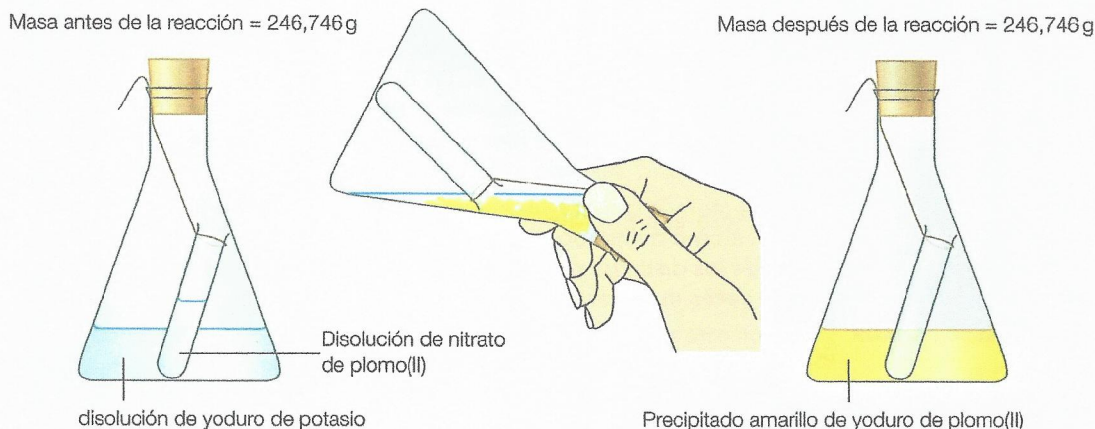
Las leyes de la combinación química que se enumeran a continuación son todas ellas consecuencia de la teoría atómica de la materia. Se trata de leyes experimentales que se derivan de mediciones exactas y repetidas de las masas de los reactivos y de los productos de las reacciones químicas. La ley de las proporciones definidas y la ley de las proporciones múltiples constituyen la base de la estequiometría.



## Ley de conservación de la masa

Durante una reacción química no hay ni aumento ni disminución de la masa (Figura 1.27). Los átomos de una reacción química no se pueden ni crear ni destruir durante el transcurso de una reacción química. Si medimos con precisión la masa de los reactivos antes de la reacción química y las masas de los productos después de esta, la masa permanece invariable.

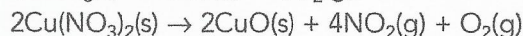
■ **Figura 1.27**  
Una ilustración de la ley de conservación de la masa



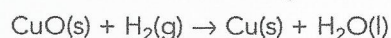
Esta ley se aplica siempre que el producto o los productos no se escapen y se mida la masa de la totalidad de dichos productos. Sin embargo, si la reacción entre el carbonato de calcio y la disolución acuosa de ácido tiene lugar en un vaso de precipitación abierto, hay un pequeño descenso en la masa total que se debe a la pérdida de dióxido de carbono, un producto gaseoso.

## Ley de la composición constante

Algunos compuestos se pueden preparar siguiendo métodos distintos. La composición química del compuesto, no obstante, es idéntica con independencia del método empleado. Por ejemplo, el óxido de cobre(II) se puede preparar calentando carbonato de cobre(II) o nitrato de cobre(II).



El óxido de cobre(II) producido por esta y otras reacciones se puede transformar en cobre mediante reacción con el hidrógeno.



Masas iguales de óxido de cobre(II), producidas mediante métodos distintos, forman masas iguales de cobre cuando se transforman en este elemento.

## Ley de las proporciones múltiples

La ley de las proporciones múltiples se aplica cuando dos elementos forman más de un compuesto, por ejemplo óxido de cobre(II),  $\text{CuO}$ , y óxido de cobre(I),  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Si dos elementos (A y B) se combinan para formar más de un compuesto, las distintas masas de A que se combinan con una masa fijada de B se encuentran en proporción simple. Por ejemplo, si dos masas iguales de dos óxidos de cobre se transforman en cobre mediante reacción con el hidrógeno, las masas de cobre que se combinan con 1 gramo de oxígeno siguen la proporción 2:1.

## Ley de las proporciones definidas

La ley de las proporciones definidas afirma que un compuesto químico contiene siempre exactamente la misma proporción de elementos según la masa. La ley de la composición constante constituye una afirmación equivalente. Por ejemplo, el oxígeno representa aproximadamente  $\frac{8}{9}$  de la masa de una muestra cualquiera de agua, mientras que el hidrógeno representa el  $\frac{1}{9}$  restante de la masa.

**10** El plomo forma dos compuestos con el oxígeno. El primer óxido de plomo contiene 2,980 g de plomo y 0,461 g de oxígeno. El segundo óxido de plomo contiene 9,890 g de plomo y 0,763 g de oxígeno. Para una masa determinada de oxígeno, deduce cuál es la menor proporción de masa entera de plomo en los dos compuestos.





■ **Figura 1.28**  
El concepto de mol aplicado a dos elementos sólidos: magnesio y carbono (grafito)

## 1.2 Concepto de mol

*El concepto de mol permite correlacionar el número de partículas con la masa que se puede medir*

### ■ El concepto de mol y la constante de Avogadro

A los químicos les interesa conocer las proporciones en las que reaccionan los elementos químicos y los compuestos durante las reacciones químicas. Este conocimiento es importante cuando se preparan sustancias puras en el laboratorio y todavía más en la industria química, ya que el empleo de un exceso de reactivo (a menos que sea necesario) comporta costes adicionales para poder separarlo del producto.

Los átomos son muy pequeños y poseen masas también muy pequeñas; por ejemplo, la masa de un átomo de hidrógeno ( ${}^1\text{H}$ ) es de tan solo  $1,67355 \times 10^{-27}$  kg. Sin embargo, las masas de átomos de los distintos elementos son también distintas, por ejemplo un átomo de carbono-12 tiene doce veces más masa que un átomo de hidrógeno-1.

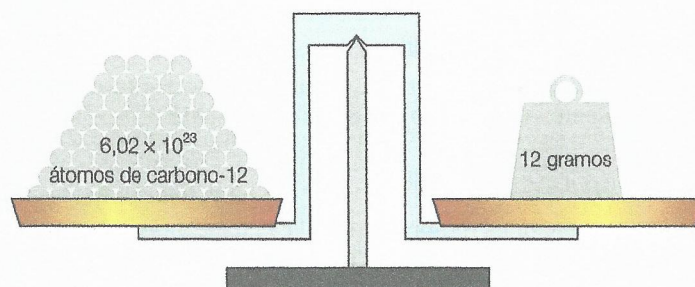
Por este motivo, una misma masa de distintos elementos da lugar a la presencia de distinto número de átomos en las muestras. A los químicos les resulta muy difícil contar números elevados de átomos directamente, por lo que, en lugar de ello, los cuentan *indirectamente*, a partir de la medida de la masa de muestras de elementos.

Por ejemplo, tanto 12 gramos de átomos de carbono-12 como 1 gramo de átomos de hidrógeno-1 contienen el mismo número de átomos. Se dice que estas muestras contienen la misma **cantidad** de átomos en moles. En este ejemplo ambas muestras de elementos contienen un único **mol** de átomos. El concepto de mol (Figura 1.28) permite a los químicos determinar la masa de muestras de sustancias con igual número de partículas (átomos, iones o moléculas). En el caso de los elementos, sabemos que tenemos un mol cuando determinamos la masa atómica relativa del elemento en gramos.

La cantidad de sustancia (símbolo  $n$ ) es una cantidad directamente proporcional al número de partículas de una muestra de sustancia. Es una de las siete magnitudes fundamentales del sistema SI (Sistema Internacional de Unidades). La unidad de cantidad es el mol.

Un solo mol de una sustancia contiene  $6,02 \times 10^{23}$  partículas de la sustancia. Este número de partículas coincide exactamente con el número de átomos contenidos en 12 gramos del isótopo carbono-12 ( ${}^{12}\text{C}$ ) (véase la Figura 1.29). El valor  $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  se denomina **constante de Avogadro** (símbolo  $L$  o  $N_A$ ).

■ **Figura 1.29**  
Una ilustración de la constante de Avogadro



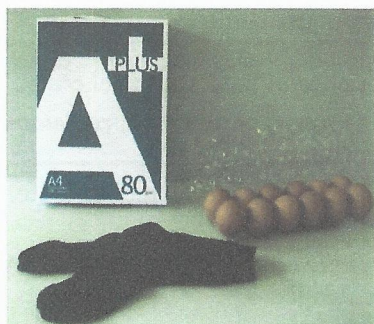
Las partículas pueden ser átomos (p.ej. Ar), moléculas (p.ej.  $\text{Br}_2$ ), iones (p.ej.  $\text{Na}^+$ ), unidades fórmula (p.ej.  $\text{NaCl}$ ) o electrones (Figura 1.30), pero se debe especificar: por ejemplo, 1 mol de átomos de cloro o 2 moles de moléculas de cloro. (Los cálculos estequiométricos relativos a electrones se pueden encontrar en el Capítulo 19.)

■ **Figura 1.30**  
Resumen del concepto de mol aplicado a distintas partículas

$6,02 \times 10^{23}$ átomos	$6,02 \times 10^{23}$ moléculas	$6,02 \times 10^{23}$ iones	$6,02 \times 10^{23}$ unidades fórmula	$6,02 \times 10^{23}$ electrones
---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------	---	-------------------------------------

Un mol de partículas





■ **Figura 1.31**  
Unidades de contar: de izquierda a derecha, un par de calcetines, una resma de papel y una docena de huevos

El mol es, simplemente, una manera de contar que resulta conveniente a los químicos: lo bastante grande como para poder ser vista, manejada y medida. No difiere demasiado de otras unidades de contar: una docena de huevos, doce docenas de clavos (144) o una resma de papel (20 manos de papel o 500 hojas) (Figura 1.31). Fijémonos en que a medida que los objetos se hacen *más pequeños*, la cifra de la unidad de medida se hace *más grande*. El valor de la constante de Avogadro figura en la página 2 del *Apéndice de datos de Química IB*.

La ecuación que se muestra a continuación describe la relación entre la cantidad de una sustancia y el número de partículas:

$$\text{cantidad de sustancia (mol)} = \frac{\text{número de partículas}}{6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

Esta fórmula se puede reagrupar para que exprese el número de partículas en lugar de la cantidad de sustancia.

- 11 Calcula el número de moléculas de agua contenidas en 0,01 mol de agua.
- 12 Calcula la cantidad de ácido nítrico(V),  $\text{HNO}_3$ , que contiene  $9 \times 10^{23}$  moléculas.
- 13 Calcula el número de átomos de oxígeno presentes en  $9 \times 10^{23}$  moléculas de ácido nítrico(V),  $\text{HNO}_3$ .

### Enlace con la teoría del conocimiento

*La magnitud de la constante de Avogadro va más allá de la escala de nuestra experiencia cotidiana. ¿Hasta qué punto limita nuestra intuición la experiencia cotidiana?*

Los átomos son tan pequeños que para llenar de átomos una fila de un metro de largo haría falta alinear 6 000 000 000 ( $6 \times 10^9$ ) átomos. Si estuviéramos en una playa de arena y miráramos a lo largo de la orilla en ambos sentidos, no veríamos las suficientes partículas como para formar un único mol de granos de arena. El concepto de mol es análogo al de un empleado bancario que pesa bolsas de monedas en unas balanzas especiales que cuentan de forma exacta el número de monedas (todas del mismo tipo) a partir de su masa. En el Capítulo 22 de la página web que acompaña a este libro se introduce la ciencia denominada nanotecnología, cuyas técnicas permiten a los químicos desplazar y contar un pequeño número de átomos.

Nuestra experiencia cotidiana se basa, y a la vez se ve limitada, por los objetos macroscópicos de gran tamaño, visibles a simple vista, y por las velocidades bajas. Nuestro limitado sentido de la percepción limita a la vez nuestra intuición, de modo que para comprender los átomos utilizamos teorías matemáticas respaldadas por datos experimentales. En la ciencia resulta tan valiosa la intuición como la observación, de manera que muchos de los grandes descubrimientos científicos proceden a menudo de indicios altamente intuitivos. En la ciencia están permitidos tanto los destellos de intuición como incluso los sueños, porque se pueden comprobar experimentalmente y, por tanto, si se falsifican se pueden desechar.

Einstein recordaba que a la edad de 16 años se imaginaba a sí mismo persiguiendo un rayo de luz y sugería que este sueño podría haber desempeñado un papel en su posterior descubrimiento de la teoría de la relatividad especial. También utilizó los «experimentos mentales» (*Gedanken* en alemán) cuando desarrolló su teoría de la equivalencia entre masa y energía ( $E = mc^2$ ) (Capítulo 24 de la página web que acompaña a este libro). Imaginó una caja en reposo flotando en las profundidades del espacio que contenía un fotón (una partícula de luz).

Desafortunadamente, los poderes de observación de los seres humanos están limitados por los cinco sentidos. Solo podemos oír un intervalo limitado de sonidos y el espectro visible representa una proporción relativamente pequeña del espectro electromagnético. Nuestros ojos poseen una resolución de 200 micrómetros y no podemos observar sucesos que transcurren separados por un periodo de tiempo inferior a 0,01 segundos. Así, nuestras propias limitaciones físicas pueden limitar a su vez nuestra intuición.

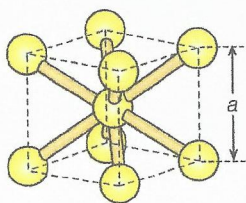
### ■ Determinación de la constante de Avogadro y del volumen molar a partir de medidas físicas

William Bragg utilizó en 1914 la cristalografía con rayos X para determinar la constante de Avogadro. La cristalografía con rayos X consiste en atravesar cristales muy puros con rayos X y analizar los patrones de dispersión obtenidos para determinar la disposición de las partículas en el cristal.





■ **Figura 1.32** Un mol de varias sustancias iónicas: sulfato de cobre(II) (azul), sulfato de níquel (verde), dicromato(VI) de potasio (naranja), cloruro de sodio (blanco) y óxido de cobre(I) (marrón)



■ **Figura 1.33** Malla de metal sodio

## Aproximación general

- En primer lugar determinamos la separación de las partículas en el cristal.
- Si conocemos la distancia entre átomos (o iones) en el cristal, podemos determinar el volumen ocupado por un único átomo.
- Seguidamente podemos determinar el volumen de un único mol de la sustancia, al que denominamos volumen molar (Figura 1.32).
- Finalmente, el volumen de un único mol se divide entre el volumen de un único átomo para obtener la constante de Avogadro.

## Ejemplo de cálculo

En la Figura 1.33 se representa una malla del metal sodio, que tiene una estructura cúbica de malla centrada. La malla es la disposición más simple de átomos que reproduce la misma estructura mediante repetición.

El átomo central está ubicado en el interior de la malla. Los ocho átomos de los vértices están compartidos por igual por ocho mallas, lo que significa que cada una de las mallas contiene de hecho un total de  $(1 + 8 \times \frac{1}{8})$ , es decir, dos átomos.

Los métodos de difracción de rayos X muestran que la arista de la malla de sodio (identificada como  $a$  en la Figura 1.33) es de 0,429 nm, o  $0,429 \times 10^{-7}$  cm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9}$  m).

Por tanto, el volumen de la malla (es decir, de dos átomos)

$$\begin{aligned} &= (0,429 \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3 \\ &= 0,0790 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Así, el volumen ocupado por un único átomo de sodio es  $0,0395 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$ . La masa atómica relativa del sodio es 22,99 y la densidad del sodio es  $0,97 \text{ g cm}^{-3}$ .

Utilizando la ecuación  $\text{volumen} = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}}$ , el volumen de un único mol de sodio viene dado por:

$$\text{volumen} = \frac{22,99 \text{ g}}{0,97 \text{ g cm}^{-3}} = 23,70 \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{La constante de Avogadro} &= \frac{\text{volumen de un mol de átomos}}{\text{volumen de un átomo}} \\ &= \frac{23,70 \text{ cm}^3}{0,0395 \times 10^{-21} \text{ cm}^3} \\ &= 6 \times 10^{23} \end{aligned}$$

- 14 Bajo la supervisión de tu profesor, llena un bol con agua y espolvorea la superficie con algún polvo fino, como el polvo de talco. Vierte una gotita de aceite puro sobre la superficie de agua: verás que se extenderá y se formará una superficie aproximadamente circular sin polvo. Suponemos que se trata de una monocapa, lo que significa que tiene un espesor de una única molécula y que se supone que las moléculas son cubos. Podemos medir el volumen de una gota de aceite contando cuántas gotas hacen falta para llenar un cilindro de micromedición. Si se conoce la densidad del aceite existe un método más fácil consistente en encontrar la masa de un determinado número de gotas. El área superficial de la película se puede calcular a partir de la medición de su diámetro. El espesor de la película viene dado por la expresión  $\text{volumen (cm}^3\text{)} \div \text{área (cm}^2\text{)}$ . El valor obtenido debería estar cerca de  $1,4 \times 10^{-7}$  cm. Si conocemos la densidad y la masa molar del aceite puro podemos ampliar el cálculo para determinar la constante de Avogadro.



## ■ Fórmulas

### Masa atómica relativa, masa fórmula relativa y masa molar

Resulta muy difícil determinar directamente las masas reales de los átomos individuales. Sin embargo, resulta relativamente simple comparar la masa de un átomo de un elemento químico con la masa de átomos de otros elementos. Las masas relativas de átomos se determinan mediante el uso de un espectrómetro de masas (Capítulo 2). El concepto de masas relativas de átomos se ilustra mediante la Figura 1.34.

La **masa atómica relativa** de un elemento es el número de veces que la masa media de átomos de ese elemento equivale a la doceava parte de la masa de un átomo de carbono-12. Se utiliza la masa media porque la mayoría de los elementos se presentan en forma de mezcla de isótopos cuyas masas varían ligeramente (Capítulo 2):

$$\text{masa atómica relativa} = 12 \times \frac{\text{masa media de un átomo del elemento}}{\text{masa de un átomo de carbono-12}}$$

Por ejemplo, la masa media de un átomo de hidrógeno procedente de una muestra grande de átomos de hidrógeno es 1,01. (Más del 99% de los átomos de hidrógeno tienen una masa exactamente igual a 1; menos del 1% tienen una masa exactamente igual a 2).

$$\text{masa atómica relativa del hidrógeno} = 12 \times \frac{1,01}{12} = 1,01$$

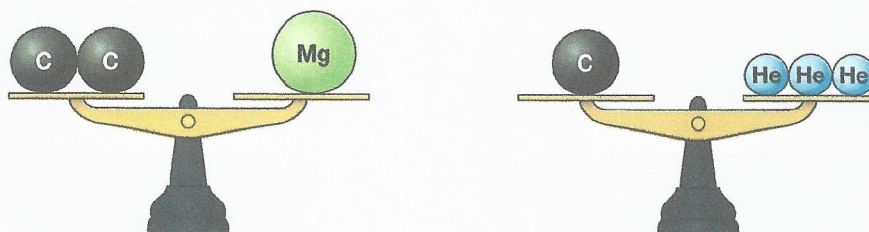
La masa atómica relativa expresa las masas de los átomos en forma de valores relativos utilizando la escala de la masa atómica del carbono-12. Las masas atómicas relativas (símbolo  $A_r$ ) son simplemente números puros y no tienen unidades.

En la Figura 1.35 se ilustra el concepto de masa atómica relativa aplicado a algunos isótopos de elementos comunes. Los átomos de magnesio-24 son el doble de pesados que los de carbono-12. Por tanto, la masa atómica relativa de los átomos de magnesio-24 es 24. Tres átomos de helio-4 poseen la misma masa que un único átomo de carbono-12. Por tanto, la masa atómica relativa de los átomos de helio es 4.



■ **Figura 1.34** Comparación entre las masas de distintos átomos

■ **Figura 1.35**  
Diagramas ilustrativos del concepto de masa atómica relativa aplicados a los átomos de carbono, magnesio y helio



En la página 6 del *Apéndice de datos de Química IB* figura una lista de las masas atómicas relativas de todos los elementos químicos, aunque los datos correspondientes a los 20 primeros elementos figuran en la Tabla 1.8 de la página siguiente. Las masas atómicas relativas se expresan con dos cifras decimales.



■ **Tabla 1.8**  
**Datos atómicos**  
 correspondientes a los  
 20 primeros elementos  
 químicos

Número atómico	Nombre	Símbolo	Masa atómica relativa
1	Hidrógeno	H	1,01
2	Helio	He	4,00
3	Litio	Li	6,94
4	Berilio	Be	9,01
5	Boro	B	10,81
6	Carbono	C	12,01
7	Nitrógeno	N	14,01
8	Oxígeno	O	16,00
9	Flúor	F	19,00
10	Neón	Ne	20,18
11	Sodio	Na	22,99
12	Magnesio	Mg	24,31
13	Aluminio	Al	26,98
14	Silicio	Si	28,09
15	Fósforo	P	30,97
16	Azufre	S	32,07
17	Cloro	Cl	35,45
18	Argón	Ar	39,95
19	Potasio	K	39,10
20	Calcio	Ca	40,08

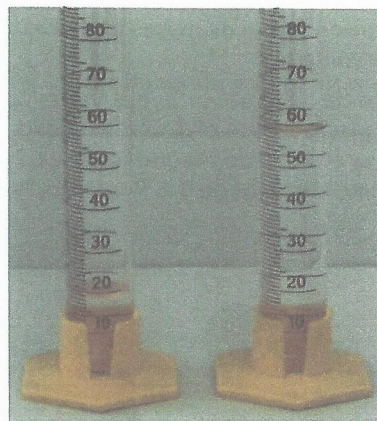
15 Deduce cuántas veces más masa tiene un átomo de cloro comparado con uno de berilio (redondea hasta el entero más cercano).

En el caso de los elementos, en especial los elementos gaseosos comunes, es importante diferenciar entre la masa atómica relativa y la masa molecular relativa. El oxígeno, por ejemplo, tiene una masa atómica relativa de 16,00 pero una masa molecular relativa de 32,00 porque se presenta en forma de moléculas diatómicas ( $O_2$ ).

La **masa molecular relativa** es la suma de las masas atómicas relativas de todos los átomos que constituyen una molécula. Las masas moleculares relativas (símbolo  $M_r$ ) son números puros y no tienen unidades.

$$\text{masa molecular relativa} = 12 \times \frac{\text{masa media de una molécula del elemento}}{\text{masa de un átomo de carbono-12}}$$

■ **Figura 1.36**  
 (derecha) Un mol de  
 etanol ( $C_2H_5OH$ , masa  
 molar =  $46 \text{ g mol}^{-1}$ ) y  
 (izquierda) un mol de  
 agua ( $H_2O$ , masa molar =  
 $18 \text{ g mol}^{-1}$ ) en probetas  
 graduadas separadas. Un  
 mol de distintos líquidos  
 puede tener distinta  
 masa y volumen.



La **masa fórmula relativa** es la suma de las masas atómicas relativas de todos los átomos (en forma de iones) de una unidad fórmula de un compuesto iónico. Las masas fórmula relativas son nuevamente números puros y no tienen unidades.

## ■ Masa molar

La **masa molar** (símbolo  $M$ ) es la masa de un mol (Figura 1.36) de cualquier sustancia (átomos, moléculas, iones o unidades fórmula) definida de manera que al isótopo carbono-12 se le asigna un valor de  $12 \text{ g mol}^{-1}$  exactamente. Se trata de un concepto particularmente útil, ya que se puede aplicar a cualquier entidad química. Sus unidades son los gramos por mol ( $\text{g mol}^{-1}$ ). Debemos distinguirla de la masa

atómica relativa/masa molecular/fórmula masa, que son cocientes y, por tanto, no tienen unidades, aunque ambas tienen el mismo valor numérico.

La siguiente ecuación describe la relación entre la cantidad de sustancia, su masa (en gramos) y su masa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ ):

$$\text{cantidad de sustancia (mol)} = \frac{\text{masa (g)}}{\text{masa molar (g mol}^{-1}\text{)}}$$

A partir de esta relación podemos deducir que la masa de un mol de cualquier sustancia es igual a su masa molar en gramos (Tabla 1.9).



**Tabla 1.9**  
Algunos ejemplos de  
masas molares

Fórmula	Masa molar/gmol <sup>-1</sup>	Número de partículas	Tipo de partículas
H	1,01	$6,02 \times 10^{23}$	Átomos
C	12,01	$6,02 \times 10^{23}$	Átomos
CH <sub>4</sub>	16,05	$6,02 \times 10^{23}$	Moléculas
H <sub>2</sub> O	18,02	$6,02 \times 10^{23}$	Moléculas
NaCl [Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ]	58,85	$2 \times 6,02 \times 10^{23}$	Iones
CaCO <sub>3</sub> [Ca <sup>2+</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	100,09	$2 \times 6,02 \times 10^{23}$	Iones



- 16 Deduce la masa molar del carbonato de magnesio, MgCO<sub>3</sub>.
- 17 Deduce la masa molecular relativa del dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>.
- 18 Deduce la masa fórmula relativa de los cristales de sulfato de hierro (II) hidratado, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

La masa molar de un átomo o ion es igual a su masa atómica relativa expresada en gramos por mol. La masa molar es la masa por cantidad de una sustancia y se trata de una unidad derivada del SI. La unidad fundamental de masa en el SI es el kilogramo y la unidad fundamental para la cantidad de una sustancia es el mol. Por tanto, la unidad derivada para la masa molar es el kg mol<sup>-1</sup>. No obstante, tanto por razones prácticas como históricas, las masas molares se expresan casi siempre en gramos por mol, en particular en el ámbito químico.

Por ejemplo, la masa molar de los átomos de sodio es 22,99 g mol<sup>-1</sup> y la masa atómica relativa del sodio es 22,99. La masa molar de los iones de hierro(II), Fe<sup>2+</sup>, es 55,85 g mol<sup>-1</sup> y la masa atómica relativa del hierro es 55,85. La masa molar de los iones cloruro, Cl<sup>-</sup>, es 35,45 g mol<sup>-1</sup> y la masa atómica relativa del cloro es 35,45. La pérdida o ganancia de electrones no tiene efecto sobre los cálculos, ya que la masa de los electrones es despreciable y, por tanto, se ignora.

La masa molar de las moléculas o de las unidades fórmula se calcula mediante la suma de las masas atómicas relativas de los elementos de las moléculas.

Por ejemplo, la masa molar de las moléculas de ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es 98,08 g mol<sup>-1</sup>. Este valor se obtiene a partir de: 2 átomos de hidrógeno, cada uno con una masa de 1,01 = 2,02 g mol<sup>-1</sup>, 1 átomo de azufre de masa 32,06 = 32,06 g mol<sup>-1</sup> y 4 átomos de oxígeno de masa 16,00 = 64 g mol<sup>-1</sup>.

La masa molar del nitrato de plomo(II), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es 331,21 g mol<sup>-1</sup>. Esta fórmula masa tiene dos grupos nitrato. La unidad fórmula contiene 1 átomo de plomo de masa 207,19 g mol<sup>-1</sup>, 2 átomos de nitrógeno de masa 14,01 = 28,02 g mol<sup>-1</sup> y 6 átomos de oxígeno de masa 16,00 = 96,00 g mol<sup>-1</sup>.

#### Naturaleza de la ciencia

#### Conceptos – el concepto de mol desarrollado a partir de ideas anteriores relacionadas

La tabla de los elementos elaborada por John Dalton que se muestra en la Figura 1.37 incluye «masas equivalentes» o masas equivalente-gramo. Se trata de la masa de un equivalente, es decir, la masa de una determinada sustancia que reacciona con un gramo de hidrógeno. Las masas equivalentes constituyeron una práctica generalización de la ley de las proporciones definidas.

Uno de los principales problemas era la reacción del hidrógeno con el oxígeno para producir agua: 1 gramo de hidrógeno reacciona con 8 gramos de oxígeno para formar 9 gramos de agua, de manera que la masa equivalente de oxígeno se definió como de 8 gramos; 35,5 gramos de cloro reaccionan con 1 gramo de hidrógeno, por tanto la masa equivalente de cloro se definió como de 35,5 gramos.

Sin embargo, la expresión de la reacción en términos de volúmenes de gas (siguiendo la ley de Gay Lussac): dos volúmenes de hidrógeno reaccionan con un volumen de oxígeno para producir dos volúmenes de agua, sugería que la masa equivalente debería ser igual a 16. Ni Dalton ni Gay Lussac se dieron cuenta de que sus leyes de combinación de masas y de combinación de volúmenes, respectivamente, se podían reconciliar.

Los trabajos de Cannizzaro (1826-1910) contribuyeron a resolver este problema y muchos otros similares. En la conferencia celebrada en Karlsruhe en 1860, Cannizzaro difundió la obra de Avogadro y su idea de que muchos gases, como el oxígeno y el hidrógeno, eran moléculas diatómicas. A partir de entonces se aceptó el valor 16 para la masa equivalente de oxígeno. Los conceptos de masa atómica relativa y mol están relacionados con el concepto de masa equivalente.

**Figura 1.37**  
Símbolos de Dalton  
para los elementos  
químicos. Cabe destacar  
que algunos de sus  
«elementos» son en  
realidad compuestos,  
por ejemplo, magnesia  
es óxido de magnesio.

ELEMENTS			
○	Hydrogen	1	wt
⊖	Azote	5	
●	Carbon	5,4	
○	Oxygen	7	
⊕	Phosphorus	9	
⊕	Sulphur	13	
⊕	Magnesia	20	
⊕	Lime	24	
⊕	Soda	28	
⊕	Potash	42	
⊕	Strontian	46	wt
⊕	Barytes	68	
⊕	Iron	50	
⊕	Zinc	56	
⊕	Copper	56	
⊕	Lead	90	
⊕	Silver	190	
⊕	Gold	190	
⊕	Platina	190	
⊕	Mercury	167	



## ■ El sistema SI (Système International d'Unités)

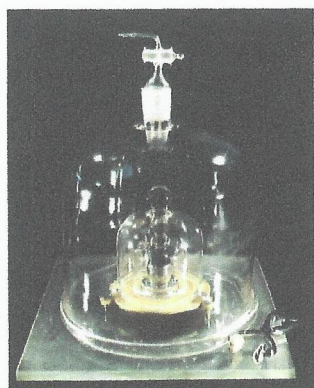


El sistema internacional de unidades (en francés *le Système International d'Unités*, abreviado como SI) fue establecido en la 11ª Conferencia General de Pesos y Medidas (CGPM). La CGPM es una organización intergubernamental creada a partir de un tratado diplomático conocido como Convención del Metro que se firmó en París en 1875. Se determinó que el sistema métrico era el más adecuado, ya que estaba basado en el sistema decimal. Las unidades fundamentales del sistema métrico son: el gramo para la masa, el metro para la longitud y el litro para el volumen de fluidos.

■ **Tabla 1.10**  
El sistema internacional de unidades (SI)

En 1960, el Comité Internacional de Pesos y Medidas recomendó el uso de un sistema internacional de unidades, abreviado como unidades SI. Las unidades SI son, en gran parte, una modificación del sistema métrico. En la Tabla 1.10 figuran las siete unidades del SI.

Magnitud física	Abreviatura	Nombre de la unidad	Símbolo	Detalles
Longitud	<i>l</i>	metro	m	El metro es la longitud de la trayectoria recorrida por la luz en el vacío durante un intervalo de tiempo de 1/299 792 458 de un segundo. También se define como la longitud equivalente a 650763,73 longitudes de onda de una determinada luz anaranjada-rojiza emitida por una lámpara que contiene gas criptón-86
Masa	<i>m</i>	kilogramo	kg	El kilogramo es la unidad de masa y es igual a la masa del prototipo internacional de kilogramo, un determinado cilindro de platino iridiado que se conserva en la Agencia Internacional de Pesos y Medidas, cerca de París
Tiempo	<i>t</i>	segundo	s	El segundo es la duración de 9 192 631 770 periodos de radiación correspondiente a la transición entre los dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de cesio-33
Intensidad de corriente eléctrica	<i>I</i>	amperio	A	El amperio se define como la intensidad de corriente constante que cuando se mantiene en dos hilos conductores rectos y paralelos separados un metro en el vacío produce una fuerza entre los hilos igual a $2 \times 10^{-7}$ newtons
Temperatura termodinámica	<i>T</i>	kelvin	K	La unidad kelvin para la temperatura termodinámica es la fracción 1/273,16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua, es decir, la temperatura a la que coexisten el agua líquida, el hielo y el vapor de agua
Intensidad luminosa	<i>I<sub>v</sub></i>	candela	cd	La candela es la intensidad luminosa que emite una radiación monocromática de frecuencia $540 \times 10^{12}$ hercios en una determinada dirección cuya intensidad radiante en esa dirección es de 1/683 vatios por estereorradián
Cantidad de sustancia	<i>n</i>	mol	mol	El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos contenidos en 0,012 kilogramos de carbono-12; su símbolo es el mol. Cuando se utilizan los moles se deben especificar las entidades elementales, que pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones u otras partículas o grupos específicos de dichas partículas



■ **Figura 1.38**  
El kilogramo patrón internacional, en el BIPM

El patrón de masa se ha definido como la masa de un cilindro de platino iridiado (Figura 1.38) que se almacena en un recipiente hermético en la Agencia Internacional de Pesos y Medidas (BIPM, por sus siglas en francés) ubicada en Sèvres, Francia. Para este patrón se escogió una aleación de platino e iridio porque es altamente resistente a los ataques químicos y su masa permanece invariable durante mucho tiempo. Los científicos están buscando un nuevo patrón de masa mediante la determinación exacta de la constante de Avogadro.

## ■ Cálculo de cantidades

La ecuación que relaciona la cantidad de una sustancia en moles, la masa y la masa molar se puede utilizar para calcular cualquiera de las tres magnitudes conociendo las otras dos:

$$\text{cantidad de sustancia (mol)} = \frac{\text{masa (g)}}{\text{masa molar (g mol}^{-1}\text{)}}$$



## Determinación de la cantidad a partir de la masa y de la masa molar

Para determinar la cantidad de sustancia (en moles), la ecuación se utiliza en la forma expresada anteriormente.

- 19 Calcula la cantidad aproximada de moléculas de agua presentes en 54 g de agua,  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 20 Calcula la cantidad aproximada de calcio presente en 0,500 kg de calcio.  
 21 Calcula la cantidad aproximada de agua presente en una gota de masa 180 mg.

22 Calcula la masa aproximada de 0,40 mol de carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ .

23 0,00200 mol de una sustancia pesan 1,00 g. Calcula la masa molar de la sustancia.

## Determinación de la masa a partir de la cantidad y de la masa molar

Para determinar la masa a partir de las otras dos magnitudes, la ecuación se reagrupa del modo siguiente:

$$\text{masa (g)} = \text{masa molar (g mol}^{-1}\text{)} \times \text{cantidad (mol)}$$

## Determinación de la masa molar a partir de la masa y de la cantidad

Para determinar la masa molar a partir de las otras dos cantidades se utiliza la forma siguiente:

$$\text{masa molar (g mol}^{-1}\text{)} = \frac{\text{masa (g)}}{\text{cantidad (mol)}}$$

## Cálculo de la masa de un solo átomo o de una sola molécula

Si se conoce la masa de un número determinado de átomos o moléculas, se puede calcular la masa de un solo átomo o una sola molécula.

### Ejemplo resuelto

Calcula la masa de un único átomo de carbono.

$$\text{Masa de un único átomo de carbono} = \frac{12 \text{ g mol}^{-1}}{6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2 \times 10^{-23} \text{ g}$$

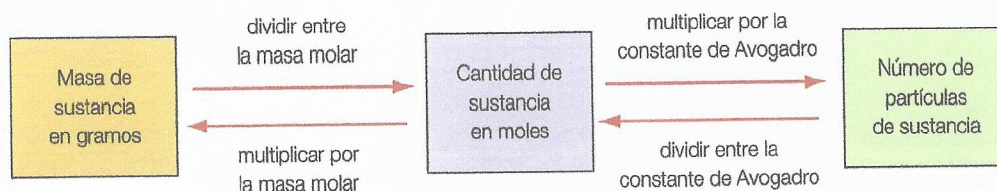
- 24 Calcula la masa (en kg) de una única molécula de dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ . Utiliza los valores IB para la constante de Avogadro y las masas atómicas relativas.

## Cálculo del número de átomos de un elemento específico en una masa dada de un compuesto molecular

También se puede calcular el número total de átomos y el número de átomos de un elemento químico específico en una masa dada de un compuesto molecular.

En la Figura 1.39 se resumen las interconversiones entre la masa (en g), la cantidad (en moles) y el número de partículas utilizando la masa molar y la constante de Avogadro.

■ **Figura 1.39**  
Resumen de las interconversiones entre cantidad, masa y número de partículas



- 25 Calcula el número aproximado de átomos de carbono, átomos de hidrógeno y átomos totales contenidos en 22 g de propano,  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

## ■ Fórmula molecular y fórmula empírica

El concepto de mol se puede utilizar para calcular la fórmula de una sustancia a partir de resultados experimentales. La fórmula obtenida es la más simple posible (con números enteros) para ese compuesto. Se denomina **fórmula empírica** de la sustancia y se puede aplicar tanto a compuestos iónicos como a compuestos covalentes.



**Ejemplo resuelto**

Utiliza el resultado experimental de que 32 g de azufre reaccionan con 32 g de oxígeno para calcular la fórmula empírica de este óxido de azufre.

	<i>Azufre</i>	<i>Oxígeno</i>
Masas que se combinan (determinadas a partir del experimento)	32 g	32 g
Cantidad de átomos	32 g	32 g
	$32 \text{ g mol}^{-1}$	$16 \text{ g mol}^{-1}$
Proporción de moles	1	: 2
La fórmula empírica es, por tanto, $\text{SO}_2$ .		

- 26** Calcula la fórmula empírica de un compuesto cuyos porcentajes de composición en masa son los siguientes: 39,13% de carbono, 52,17% de oxígeno y 8,700% de hidrógeno.

La **fórmula molecular** representa el verdadero número de átomos en una molécula de una sustancia covalente simple. La fórmula empírica y la fórmula molecular de una molécula pueden ser idénticas o distintas. La fórmula empírica se puede determinar dividiendo los coeficientes de la fórmula molecular entre el factor común más alto.

Por ejemplo, tanto la fórmula empírica como la fórmula molecular del agua es  $\text{H}_2\text{O}$ ; la fórmula molecular del peróxido de hidrógeno es  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero su fórmula empírica es  $\text{HO}$ . La fórmula molecular del benceno es  $\text{C}_6\text{H}_6$  y su fórmula empírica es  $\text{CH}$ .

Dado que los compuestos iónicos se presentan como estructuras iónicas gigantes (Capítulo 4), el concepto de molécula no se puede aplicar en este caso. Por tanto, la fórmula de un compuesto iónico es una fórmula empírica que representa los iones presentes en su proporción más simple.

**Determinación experimental de la fórmula empírica**

La fórmula empírica también se puede determinar a partir de los datos de la composición del compuesto, que se obtienen experimentalmente. Con frecuencia, la composición se expresa en porcentajes y no en masas. El método de trabajo es exactamente el mismo, porque cuando empleamos porcentajes estamos considerando la masa de cada elemento en 100 g de compuesto.

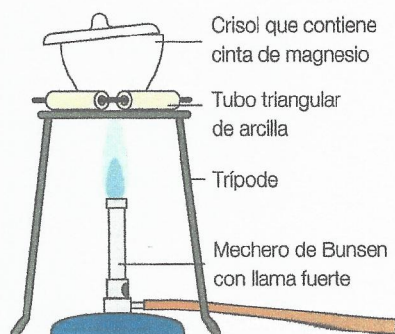
**Ejemplo resuelto**

Determina la fórmula empírica de un compuesto cuyos porcentajes de composición en cuanto a masa son 85,7% de carbono y 14,3% de oxígeno.

Estas cifras de porcentaje se aplican a cualquier cantidad escogida de sustancia. Si escogemos 100 gramos los porcentajes se convierten de manera simple en masas.

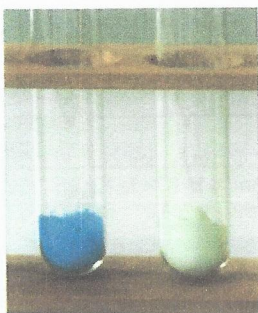
	<i>Carbono</i>	<i>Hidrógeno</i>
Porcentajes en masa	85,7%	14,3%
Combinación de masas en 100 g	85,7 g	14,3 g
Cantidad de átomos	85,7 g	14,3 g
	$12 \text{ g mol}^{-1}$	$1 \text{ g mol}^{-1}$
Proporción de moles de átomos	7,14	: 14,3
Proporción de moles de átomos	1	: 2
Por tanto la fórmula empírica es $\text{CH}_2$ .		

**Figura 1.40**  
Aparato para determinar la fórmula empírica del óxido de magnesio (mediante análisis gravimétrico)



Las fórmulas empíricas se pueden determinar a menudo directamente, por ejemplo mediante la transformación química de una muestra de masa conocida de un determinado elemento en el compuesto escogido y la posterior medida de la masa del compuesto para determinar la masa del segundo elemento que se ha combinado químicamente con el primero (Figura 1.40). Otro método alternativo consiste en descomponer una muestra de masa conocida de un compuesto que contiene únicamente dos elementos, de manera que quede solo uno, medir la masa del elemento restante y después calcular la masa del elemento que se combinó originalmente. La variación de masa se puede monitorizar y medir mediante un registrador de datos.





■ **Figura 1.41**  
Cristales de sulfato de cobre(II) hidratado (de color azul) y cristales de sulfato de cobre(II) anhidro (casi incoloros)

- 27 Cuando se reducen 44,6 gramos de un óxido de plomo con hidrógeno (para formar agua) se producen 41,4 gramos de plomo. Deduce la fórmula empírica del óxido de plomo.

Las pruebas científicas deben ser empíricas, lo que significa que dependen de los datos (sin procesar) observables por los sentidos. En ciencia, «empírico» es sinónimo de «experimental». Así, el término «fórmula empírica» hace referencia a una fórmula que se deriva de los resultados experimentales, que a menudo comportan la medida de masas. Esta aproximación se denomina **análisis gravimétrico**.

Se puede emplear una aproximación similar para determinar la fórmula empírica de una **sal hidratada** (Figura 1.41), cuya **agua de cristalización** se puede separar sin que la **sal anhidra** experimente una descomposición. Para el cálculo, tratamos el agua y la sal anhidra como unidades fórmula y las dividimos por sus masas molares.

### Ejemplo resuelto

Cuando se calientan a masa constante 12,3 gramos de sulfato de magnesio hidratado,  $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , dan lugar a 6,0 gramos de sulfato de magnesio anhidro,  $\text{MgSO}_4$ . Deduce el valor de  $x$ .

Masa de agua expulsada =  $12,3 \text{ g} - 6,0 \text{ g} = 6,3 \text{ g}$

	$\text{MgSO}_4$		$\text{H}_2\text{O}$
Masas que se combinan	6,0 g		6,3 g
Cantidad de átomos	6 g		6,3 g
	$120 \text{ g mol}^{-1}$		$18 \text{ g mol}^{-1}$
Proporción de moles	0,05	:	0,35
División entre el número menor	= 1	:	= 7

La fórmula empírica es, por tanto,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

La composición en porcentaje de un hidrocarburo se determina por lo general mediante la combustión de una masa conocida del compuesto puro en exceso de aire u oxígeno para determinar posteriormente tanto la masa del dióxido de carbono (formado a partir del carbono del compuesto) como la masa del agua (formada a partir del hidrógeno).

### Ejemplo resuelto

En la combustión completa de 5,6 gramos de un hidrocarburo puro se forman 17,6 gramos de dióxido de carbono y 7,20 gramos de agua. Determina su fórmula empírica.

$$\text{Cantidad de dióxido de carbono} = \frac{17,6 \text{ g}}{44,0 \text{ g mol}^{-1}} = 0,400 \text{ mol}$$

Por tanto, la cantidad de átomos de carbono es de 0,400 mol, dado que cada molécula de dióxido de carbono contiene un único átomo de carbono.

$$\text{Cantidad de agua} = \frac{7,20 \text{ g}}{18,0 \text{ g mol}^{-1}} = 0,400 \text{ mol}$$

Por tanto, la cantidad de átomos de hidrógeno es 0,800 mol, dado que cada molécula de agua contiene dos átomos de hidrógeno.

La proporción entre los átomos de carbono y de hidrógeno es 0,400:0,800, es decir, 1:2. En consecuencia, la fórmula empírica es  $\text{CH}_2$ .

- 28 La combustión de 0,50 g de un compuesto orgánico que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno da lugar a 0,6875 g de dióxido de carbono y 0,5625 g de agua. Determina la fórmula empírica del compuesto.



## Determinación de la identidad de un elemento de una fórmula empírica a partir de los datos de los porcentajes de masa

### Ejemplo resuelto

Determina la identidad del elemento X de un compuesto  $\text{XCO}_3$  cuyos porcentajes de masa son un 40% de X y un 12% de carbono.

En una muestra de 100 g de  $\text{XCO}_3$  hay 40 g del elemento X, 12 g de átomos de carbono y 48 g de oxígeno (100 g – 40 g – 12 g).

$$\text{Cantidad de átomos de carbono} = \frac{12 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

$$\text{Cantidad de átomos de oxígeno} = \frac{48 \text{ g}}{16 \text{ g mol}^{-1}} = 3 \text{ mol}$$

Dado que la fórmula empírica es  $\text{XCO}_3$ , las cantidades de los tres elementos se deben encontrar en una proporción 1 : 1 : 3. Por tanto, 40 g del elemento X contienen un único mol de dicho elemento y por tanto este elemento es el calcio, ya que su masa molar es de  $40 \text{ g mol}^{-1}$ .

## Determinación del número de átomos de un elemento de una molécula dada su masa molar y el porcentaje de masa del elemento

### Ejemplo resuelto

La masa molar de una proteína que contiene hierro es  $136\,000 \text{ g mol}^{-1}$  y el 0,33% de la masa es hierro. Calcula el número de átomos de hierro presentes en una molécula de la proteína.

La masa molar combinada de todos los átomos de hierro =  $0,0033 \times 136\,000 = 448,8 \text{ g mol}^{-1}$

$$\frac{448 \text{ g mol}^{-1}}{56 \text{ g mol}^{-1}} = 8 \text{ (hasta 1 cifra significativa)}$$

Hay ocho átomos de hierro en cada molécula de la proteína.

29 Calcula la composición en porcentaje en masa del metano,  $\text{CH}_4$  ( $M = 16 \text{ g mol}^{-1}$ ).

30 Calcula la composición en porcentaje en masa del sulfato de sodio hidratado  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 322 \text{ g mol}^{-1}$ ).

## Determinación de los porcentajes de masa de un elemento de un compuesto de fórmula conocida

La composición en porcentajes de masa de un compuesto determinada experimentalmente se utiliza para calcular su fórmula empírica. También se puede aplicar el proceso inverso para calcular los porcentajes de masa de un elemento concreto de un compuesto de fórmula conocida.

El método se puede dividir en tres pasos:

- 1 Determinar la masa molar del compuesto a partir de su fórmula.
- 2 Anotar la fracción de masa de cada elemento (o agua de cristalización) y convertirla en porcentaje.
- 3 Comprobar que la suma de los porcentajes es igual a 100.

## Determinación de la fórmula molecular

Como la fórmula molecular es un múltiplo de la fórmula empírica, se cumple la siguiente relación:

fórmula molecular = fórmula empírica  $\times n$ , donde  $n$  es un número entero pequeño

Como consecuencia, para calcular la fórmula molecular de un compuesto es necesario conocer su masa molar. Las masas molares se pueden determinar mediante diversas mediciones físicas, entre las que se encuentran las valoraciones por retroceso (para ácidos y bases débiles) y la pesada de gases. Con frecuencia se emplea la espectrometría de masas para determinar las masas molares de sustancias moleculares (Capítulo 2). También se comercializan instrumentos automáticos que determinan las fórmulas empíricas y moleculares de compuestos orgánicos.

31 Los porcentajes en masa de un compuesto son: un 73,47% de carbono, un 10,20% de hidrógeno y un 16,33% de oxígeno. La masa molar del compuesto es  $196 \text{ g mol}^{-1}$ . Calcula la fórmula molecular.



## ■ Estequiometría en la electrolisis

Las semiecuaciones ajustadas (con igual número de electrones) se pueden utilizar para establecer la relación molar de los productos de una electrolisis. Las semiecuaciones se utilizan para describir las reacciones redox, que comportan la transferencia de electrones (Capítulo 9).

Por ejemplo, si realizamos la electrolisis de cloruro de sodio fundido, la relación molar de los átomos de sodio respecto a las moléculas de cloro es 2 : 1.

2 moles de iones de sodio aceptan 2 moles de electrones para formar 2 moles de átomos de sodio:



2 moles de iones cloruro liberan 2 moles de electrones para formar 1 mol de moléculas de cloruro:

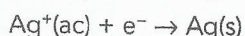


Un mol de electrones recibe el nombre de un Faraday. 1 Faraday o 1 mol de electrones transporta una carga de 96 500 culombios (C). Se ha determinado experimentalmente que la cantidad de carga que transporta un único electrón es  $1,60 \times 10^{-19}$  C.

Si podemos determinar cuántas de estas cargas se necesitan para conformar el número de culombios de 1 Faraday, sabremos cuántos electrones hay en un mol de electrones, es decir, la constante de Avogadro:

$$\frac{96\,500\text{ C mol}^{-1}}{1,60 \times 10^{-19}\text{ C}} = 6 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$$

La constante de Avogadro se puede obtener experimentalmente mediante un experimento de electroforesis. Consideremos la electrolisis del nitrato de plata mediante electrodos de plata. La reacción que tiene lugar en el cátodo (electrodo negativo) es:



Mediante un experimento se demostró que la electrolisis de una disolución de nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ , utilizando una intensidad de corriente de 0,100 amperios durante 30 minutos dio lugar a que el cátodo ganara una masa de 0,201 g.

La cantidad de carga viene dada por el producto del tiempo (en segundos) por la intensidad de la corriente en amperios, por tanto:

$$\text{cantidad de carga (C)} = (30 \times 60)\text{s} \times 0,100\text{ A} = 180\text{ C}$$

La semiecuación indica que a partir de 1 mol de iones de plata se forma 1 mol de átomos de plata.

$$\text{Cantidad de átomos de plata} = \frac{0,201\text{ g}}{107,87\text{ g mol}^{-1}} = 0,00186\text{ mol}$$

Por tanto, había 0,00186 moles de electrones en los 180 culombios que atravesaron el circuito.

El número de culombios de carga se puede calcular a partir de  $180\text{ C} / 0,00186\text{ mol} = 96\,774\text{ C mol}^{-1}$ . Este valor se encuentra cercano al valor proporcionado por la literatura de  $96\,500\text{ C mol}^{-1}$ .

La constante de Avogadro se puede calcular a partir de la división de la carga del electrón entre el valor determinado experimentalmente para la constante de Faraday:

$$\frac{96\,500\text{ C mol}^{-1}}{1,60 \times 10^{-19}\text{ C}} = 6,025 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$$

## 1.3 Masas y volúmenes de reacción

*Los coeficientes molares de las ecuaciones químicas se pueden utilizar para calcular las proporciones de reacción en masa y en volumen del gas*

### ■ Cálculo de rendimientos teóricos

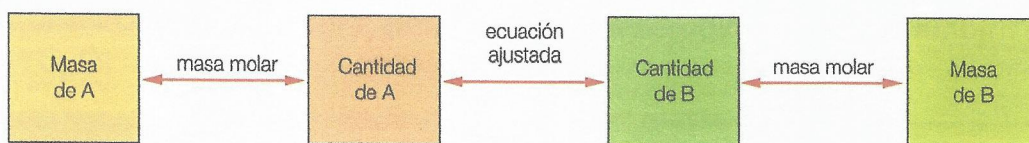
Casi todos los problemas estequiométricos se pueden resolver en cuatro pasos simples (Figura 1.42).

- 1 Ajustar la ecuación, en caso necesario.
- 2 Convertir las unidades de masa (o volumen) de un determinado reactivo a una cantidad (en moles).
- 3 Calcular la cantidad de producto utilizando la relación molar a partir de los coeficientes de la ecuación.
- 4 Convertir la cantidad de producto a las unidades convenientes de masa (o volumen).



■ Figura 1.42

Resumen gráfico de la interconversión de las relaciones de masa en una reacción química



## Determinación de la masa de un producto (a partir de una única reacción)

### Ejemplo resuelto

Calcula la masa de óxido de calcio que se podría obtener calentando 2,5 gramos de carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ . (Supón que el carbonato de calcio es puro y que se produce una descomposición completa).

Paso 1 – Ecuación ajustada:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Paso 2 – Conversión a moles: Cantidad de carbonato de calcio =  $\frac{2,5\text{ g}}{100\text{ g mol}^{-1}} = 0,025\text{ mol}$

Paso 3 – Uso de la relación molar: Los coeficientes de la ecuación indican que se descompone un mol de carbonato cálcico,  $\text{CaCO}_3$ , para dar lugar a un mol de dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , y un mol de óxido de calcio,  $\text{CaO}$ .

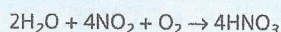
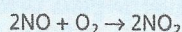
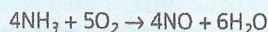
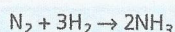
En consecuencia, se descomponen 0,025 mol de carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , para dar lugar a 0,025 mol de dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , y 0,025 mol de óxido de calcio,  $\text{CaO}$ .

Paso 4 – Convertir a masa o volumen: Masa de óxido de calcio =  $0,025\text{ mol} \times 56\text{ g mol}^{-1} = 1,4\text{ g}$

## Determinación de la masa de un producto (a partir de reacciones consecutivas), donde el producto de una reacción es a su vez el reactivo de la reacción siguiente

### Ejemplo resuelto

Calcula la masa de ácido nítrico que se puede producir a partir de 56 gramos de gas nitrógeno



Los coeficientes de las ecuaciones indican que: 1 mol de  $\text{N}_2$  produce 2 mol de  $\text{NH}_3$ ; 4 mol de  $\text{NH}_3$  producen 4 mol de  $\text{NO}$ ; 2 mol de  $\text{NO}$  producen 2 mol de  $\text{NO}_2$ ; y, finalmente, 4 mol de  $\text{NO}_2$  producen 4 mol de  $\text{HNO}_3$ . Así, en total, 1 mol de  $\text{N}_2$  produce 2 mol de  $\text{HNO}_3$ .

Cantidad de nitrógeno,  $\text{N}_2 = \frac{56\text{ g}}{28\text{ g mol}^{-1}} = 2\text{ mol}$

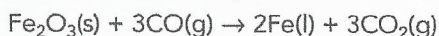
Cantidad de ácido nítrico producido =  $2 \times 2\text{ mol} = 4\text{ mol}$

Por tanto, la masa de ácido nítrico producida =  $4\text{ mol} \times 63\text{ g mol}^{-1} = 252\text{ g}$

## Aplicación: Cálculos estequiométricos en la industria

Los cálculos estequiométricos son fundamentales para los procesos químicos que tienen lugar en una amplia gama de industrias, entre las que se encuentran las industrias alimentarias, las farmacéuticas y las de producción de manufacturas.

Por ejemplo, los altos hornos están relacionados con la producción de hierro a partir del óxido de hierro(III) según la siguiente ecuación:



La masa aproximada de hierro que se puede obtener a partir de 10 toneladas de óxido de hierro(III) se puede calcular usando los principios de la estequiometría.

Cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{1 \times 10^7\text{ g}}{160\text{ g}} = 62\,500\text{ mol}$

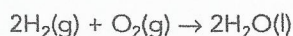
y como consecuencia la masa aproximada de hierro es

$2 \times 62\,500\text{ mol} \times 56\text{ g mol}^{-1} = 7\,000\,000\text{ g} = 7,0\text{ toneladas}$



## ■ Reactivo limitante y reactivo en exceso

Es muy frecuente que durante las reacciones químicas uno de los reactivos esté presente en exceso, lo que significa que cuando la reacción finaliza sobra parte del reactivo. Por ejemplo, consideremos la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua:

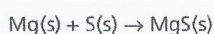


Supongamos una reacción en la que se dispone de dos moles de hidrógeno y dos moles de oxígeno. Los coeficientes de la ecuación indican que solo se necesita un mol de oxígeno para reaccionar con dos moles de hidrógeno. Como consecuencia, sobrá un mol de oxígeno cuando la reacción haya finalizado.

La cantidad de agua obtenida viene dada por la cantidad de reactivo que se ha consumido completamente durante la reacción. Esta cantidad de reactivo se denomina **reactivo limitante** y la cantidad de reactivo que no se ha consumido por completo se denomina reactivo en **exceso**.

### Ejemplo resuelto

Calcula la masa de magnesio que se puede obtener a partir de la reacción entre 4,8 gramos de magnesio y 4,8 gramos de azufre. Identifica el reactivo limitante y calcula la masa del elemento presente en exceso que no ha reaccionado.



$$\text{Cantidad de átomos de magnesio} = \frac{4,8}{24} = 0,20 \text{ mol}$$

$$\text{Cantidad de átomos de azufre} = \frac{4,8}{32} = 0,15 \text{ mol}$$

Los coeficientes de la ecuación indican que un mol de átomos de magnesio reacciona con un mol de átomos de azufre para formar un mol de sulfuro de magnesio. Las cantidades indican que el azufre es el reactivo limitante y que el magnesio está presente en exceso.

$$\text{Masa de sulfuro de magnesio formada} = 0,15 \text{ mol} \times 56 \text{ g mol}^{-1} = 8,4 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad de magnesio que no ha reaccionado} = 0,20 \text{ mol} - 0,15 \text{ mol} = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{Masa de magnesio que no ha reaccionado} = 0,050 \text{ mol} \times 24 \text{ g mol}^{-1} = 1,2 \text{ g}$$

### Enlace con la teoría del conocimiento

*La asignación de números a las masas de los elementos químicos ha permitido que la química se desarrolle hasta convertirse en una ciencia física. ¿Por qué son tan efectivas las matemáticas a la hora de describir la naturaleza?*

La asignación de valores a las masas relativas de los átomos de los elementos químicos permitió el desarrollo de la química hasta convertirse en una ciencia física. A su vez, el concepto de masa atómica relativa y la ley de conservación de la masa hicieron posible el desarrollo de la química cuantitativa (estequiometría). Aristóteles escribió: «Las matemáticas son el estudio de las cantidades» y Descartes escribió: «Las matemáticas son la ciencia del orden y de la medida». Los misterios filosóficos y científicos más profundos son a menudo los que damos por hechos. Es muy posible que nunca hayamos reflexionado sobre el hecho de que los químicos utilicen las matemáticas para describir y explicar el mundo físico. Los conceptos matemáticos, como las ecuaciones diferenciales y los logaritmos, que fueron desarrollados por motivos puramente abstractos, resultaron explicar los fenómenos químicos reales. Su utilidad, como escribió en una ocasión el físico Eugene Wigner, «es un maravilloso regalo que ni comprendemos ni nos merecemos». ¿Son las matemáticas una «invención» (una creación de la mente humana) o un «descubrimiento» (algo que existe con independencia del pensamiento humano) o ambas cosas? Lo que está fuera de duda es el asombroso poder, exactitud y concisión de las matemáticas. Por ejemplo, las cuatro ecuaciones del electromagnetismo formuladas por Maxwell resumían por completo el ámbito del electromagnetismo en los años 1860; e incluso predijeron la existencia de ondas de radio dos décadas antes de que el físico alemán Hertz las descubriera. En la actualidad las ondas de radio se utilizan ampliamente en los equipos hospitalarios de obtención de imágenes por resonancia magnética (IRM) y en los teléfonos móviles.

## ■ Rendimiento experimental y en porcentaje

El **rendimiento teórico** es la cantidad de producto que se calcula que se formará cuando todo el reactivo limitante haya reaccionado. El **rendimiento experimental** es la masa, el volumen o la cantidad de producto que se ha formado realmente en una reacción química.

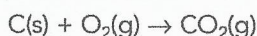


El rendimiento experimental es siempre menor que el teórico por una o más de estas razones:

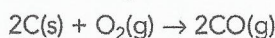
- las reacciones secundarias o competitivas
- la reacción es reversible y alcanza el equilibrio (Capítulo 7)
- las pérdidas de reactivo o producto por motivos mecánicos o físicos – son las pequeñas cantidades de producto que se pierden porque se quedan pegadas al recipiente de cristal o al papel de filtro cuando se transfieren en el laboratorio
- las impurezas presentes en los reactivos.

### Reacciones competitivas

Bajo determinadas circunstancias, dos sustancias químicas similares pueden reaccionar para dar lugar a distintos productos. Por ejemplo, cuando se quema carbono en presencia de un suministro abundante de oxígeno, reacciona para producir dióxido de carbono,  $\text{CO}_2(\text{g})$ , tal como cabría esperar en presencia de dicho suministro abundante de oxígeno (aire), según la reacción química siguiente:



Sin embargo, también se producen hasta cierto punto pequeñas cantidades de monóxido de carbono,  $\text{CO}(\text{g})$ , incluso cuando el carbono se quema con un exceso de oxígeno disponible:



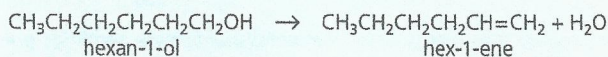
Se trata de un ejemplo de reacción competitiva. Como parte del carbono reacciona para formar monóxido de carbono en la reacción competitiva, el rendimiento experimental de dióxido de carbono es siempre menor de lo esperado teóricamente.

El **rendimiento en porcentaje** se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\text{rendimiento en porcentaje} = \frac{\text{rendimiento experimental}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100$$

Los rendimientos en porcentaje cobran especial importancia en la química orgánica (Capítulo 10) porque se produce un número significativo de reacciones secundarias y muchas de las reacciones orgánicas son reversibles.

**32** En un experimento para producir una muestra de hex-1-eno, se calientan 20,4 gramos de hexan-1-ol en presencia de un exceso de ácido fosfórico(V). El ácido fosfórico(V) actúa como agente deshidratante, separando el agua del alcohol para formar hex-1-eno.



Tras la purificación del hex-1-eno se obtienen 10,08 gramos de este producto. Calcula el porcentaje de rendimiento.

### Aplicación del porcentaje de rendimiento: Supervisión de la eficiencia de los procesos industriales

La obtención de porcentajes de rendimiento elevados es muy importante en el ámbito industrial porque en las reacciones químicas a menudo se forman productos secundarios además del producto primario que se desea obtener. En la mayoría de reacciones, no todos los reactivos acaban reaccionando. Lo que suele sobrar al final de una reacción es una mezcla de producto e impurezas (productos secundarios y reactivos iniciales). La obtención de porcentajes de rendimiento elevados es especialmente importante en industrias que dependen de la síntesis orgánica, como la industria farmacéutica. Para sintetizar una molécula de fármaco pueden ser necesarios diez pasos y si a cada uno le corresponde un porcentaje de rendimiento del 90%, el porcentaje de rendimiento global es de tan solo el 35%:

$$0,9 \times 0,9 \times 0,9 \times 0,9 \times 0,9 \times 0,9 \times 0,9 \times 0,9 \times 0,9 \times 0,9 = 0,35$$

En reacciones como las del proceso de Haber se pueden reciclar los reactivos (nitrógeno e hidrógeno), en cuyo caso la obtención de porcentajes de rendimiento elevados deja de ser una preocupación.

### ■ Porcentaje de pureza

El porcentaje de pureza es el porcentaje de un determinado compuesto o elemento en una mezcla impura y se suele determinar mediante una **valoración** o una **valoración por retroceso**.

El porcentaje de pureza de una muestra de una sustancia química se calcula con esta relación:

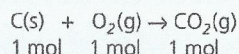
$$\text{porcentaje de pureza} = \frac{\text{masa de sustancia pura en una muestra}}{\text{masa de la muestra}} \times 100$$



**Ejemplo resuelto**

Cuando se queman 12 gramos de carbono impuro en exceso de oxígeno se obtienen 33 gramos de dióxido de carbono. Calcula el porcentaje de pureza del carbono.

La ecuación ajustada para esta reacción es:

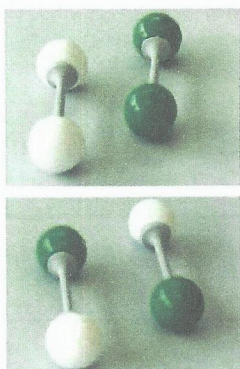


$$\text{Cantidad de dióxido de carbono formada} = \frac{33 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 0,75 \text{ mol}$$

Dado que se obtiene 1 mol de dióxido de carbono a partir de 1 mol de carbono (en presencia de exceso de oxígeno), la cantidad de carbono presente en la mezcla original debe ser 0,75 mol.

Por tanto, la masa de carbono en la mezcla original =  $0,75 \text{ mol} \times 12 \text{ g mol}^{-1} = 9,0 \text{ g}$ .

$$\text{Y por tanto, el porcentaje de pureza} = \frac{9,0 \text{ g}}{12 \text{ g}} \times 100 = 75\%$$



■ **Figura 1.43**  
Modelos moleculares que representan la reacción entre el hidrógeno y el cloro

**■ Volúmenes de reacción de los gases**

El químico francés Gay-Lussac estudió las reacciones químicas que tenían lugar entre los gases y descubrió que en este tipo de reacciones, los volúmenes de los gases de reacción (medidos a la misma temperatura y presión) se encontraban en proporción entera simple entre sí y con los volúmenes de los productos gaseosos, lo que se conoce como ley de Gay-Lussac. Descubrió, por ejemplo, que un volumen de hidrógeno siempre reaccionaba exactamente con el mismo volumen de cloro para formar dos volúmenes de cloruro de hidrógeno (Figuras 1.43 y 1.45) y que un volumen de oxígeno siempre reaccionaba con dos volúmenes de hidrógeno para formar dos volúmenes de vapor de agua (Figura 1.44).

El químico italiano Avogadro explicó los resultados de Gay-Lussac sugiriendo que volúmenes iguales de gases, medidos a la misma temperatura y presión, contenían el mismo número de moléculas. Esta teoría se denomina actualmente **ley de Avogadro** y se puede expresar matemáticamente como:

$$V \propto n$$

donde  $V$  representa el volumen de gas y  $n$  representa la cantidad de gas (en moles). Por ejemplo, si se duplica el número de moléculas de un gas, el volumen (a temperatura y presión constantes) del gas se duplica a su vez.

Utilizando la ley de Avogadro, las observaciones de Gay-Lussac sobre la formación de vapor de agua mediante síntesis directa se pueden interpretar tal como se indica a continuación:

2 volúmenes de hidrógeno + 1 volumen de oxígeno  $\rightarrow$  2 volúmenes de vapor de agua

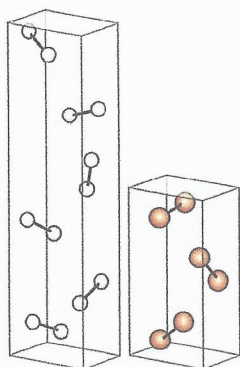
lo que significa que:

2 mol de moléculas de hidrógeno + 1 mol de moléculas de oxígeno  $\rightarrow$  2 mol de vapor de agua (moléculas de agua)

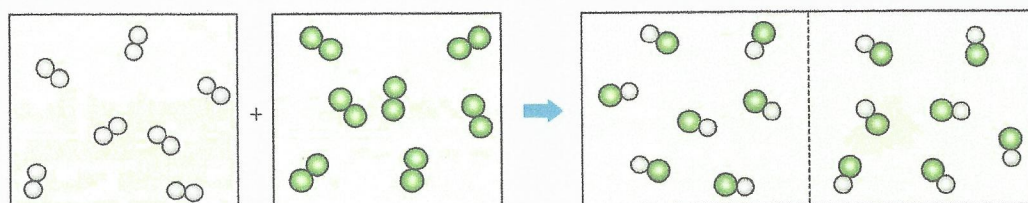
y

2 moléculas de hidrógeno + 1 molécula de oxígeno  $\rightarrow$  2 moléculas de vapor (de agua)

La ley de Avogadro es consecuencia de las grandes distancias intermoleculares entre las moléculas del estado gaseoso: un gas es fundamentalmente **espacio vacío**.



■ **Figura 1.44**  
Dos volúmenes de moléculas de hidrógeno y un volumen de moléculas de oxígeno (una ilustración de la ley de Avogadro)



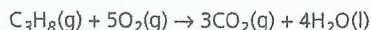
■ **Figura 1.45** Diagrama que ilustra la ley de Avogadro para la formación de cloruro de hidrógeno a partir de hidrógeno y cloro



## Cálculo de los volúmenes de reactivos empleados

### Ejemplo resuelto

Calcula el volumen de oxígeno necesario para quemar 200 cm<sup>3</sup> de propano.



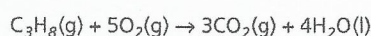
Esta ecuación indica que un mol de propano reacciona con cinco moles de oxígeno para producir tres moles de dióxido de carbono y cuatro moles de agua. La aplicación de la ley de Avogadro significa que un volumen de propano reacciona con cinco volúmenes de oxígeno para producir tres volúmenes de dióxido de carbono.

(Fíjate en que la ley de Avogadro solo se aplica a los gases; como se forma agua líquida, no podemos realizar una afirmación sobre su volumen.)

Los volúmenes de propano y de oxígeno deben estar en proporción 1 : 5, por tanto el volumen de oxígeno necesario es  $5 \times 200 \text{ cm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$ .

### Ejemplo resuelto

Calcula el volumen de aire necesario para quemar 200 cm<sup>3</sup> de propano. El aire contiene un 20% de oxígeno en volumen.

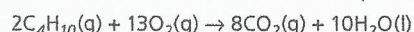


El volumen de oxígeno necesario es 1000 cm<sup>3</sup>. Sin embargo, solo  $\frac{1}{5}$  parte del aire es oxígeno, por tanto necesitamos cinco veces más de aire que de oxígeno. Así, el volumen necesario de aire es  $5 \times 1000 \text{ cm}^3 = 5000 \text{ cm}^3$ .

## Cálculo de los volúmenes de productos formados

### Ejemplo resuelto

Calcula el volumen de dióxido de carbono producido por la combustión de 0,500 dm<sup>3</sup> de butano, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.



Esta ecuación indica que 2 volúmenes de butano reaccionan con 13 volúmenes de oxígeno para formar 8 volúmenes de dióxido de carbono.

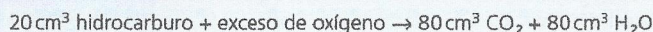
Las cantidades de butano y de dióxido de carbono se encuentran en una proporción de 2 : 8, por tanto el volumen de dióxido de carbono formado es  $0,500 \text{ dm}^3 \times 4 = 2,00 \text{ dm}^3$ .

## Deducción de la fórmula molecular

### Ejemplo resuelto

Cuando reaccionan 20 cm<sup>3</sup> de un hidrocarburo gaseoso con exceso de oxígeno, los productos gaseosos son 80 cm<sup>3</sup> de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y 80 cm<sup>3</sup> de vapor de agua, H<sub>2</sub>O, medidos bajo las mismas condiciones de presión y temperatura (por encima de 100 °C).

Deduce la fórmula molecular del hidrocarburo.



Cada molécula de hidrocarburo debe contener cuatro átomos de carbono y ocho átomos de hidrógeno. La fórmula molecular es, por tanto, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.



## Cálculo de los volúmenes de reacción empleando la ley de Avogadro

El desagradable olor como de col podrida que se desprende de algunas sustancias se debe a que contienen tioles, uno de los cuales es el metanotiol, CH<sub>3</sub>SH. Se hace explotar una muestra de 10,00 cm<sup>3</sup> de metanotiol con 60,00 cm<sup>3</sup> de oxígeno. Aplica la ley de Avogadro para determinar el volumen final de la mezcla de gases resultante cuando se enfría la temperatura.





El oxígeno se encuentra en exceso y, por tanto, el metanotiol es el reactivo limitante. El volumen de oxígeno sobrante =  $60,00 \text{ cm}^3 - 30,00 \text{ cm}^3 = 30,00 \text{ cm}^3$ . El volumen de dióxido de carbono =  $10,00 \text{ cm}^3$ , el volumen de dióxido de azufre =  $10,00 \text{ cm}^3$  y el volumen total es  $30,00 \text{ cm}^3 + 10,00 \text{ cm}^3 + 10,00 \text{ cm}^3 = 50,00 \text{ cm}^3$ .

## Aplicación de las variaciones del volumen de los gases durante las reacciones químicas

Las variaciones del volumen de los gases durante las reacciones químicas son las responsables del inflado de los airbag de los vehículos. En los airbag de los coches se emplea la acida de sodio. Cuando este compuesto se calienta hasta  $300^\circ\text{C}$  se descompone rápidamente en sus elementos según la ecuación:



La masa molar de la acida de sodio es  $65,02 \text{ g mol}^{-1}$ , lo que significa que  $65,02 \text{ g}$  ( $1 \text{ mol}$ ) de acida liberan  $1,5 \text{ mol}$  de gas nitrógeno que, en condiciones normales de temperatura y presión (CNTP,  $273 \text{ K}$  y  $100 \text{ kPa}$ ), ocupan un volumen de  $34,05 \text{ dm}^3$ .

El explosivo denominado TNT (trinitrotolueno) es muy útil porque funciona sin la presencia de un agente oxidante externo. Básicamente, toda la energía se almacena en el TNT, por tanto la explosión se puede producir aunque no haya oxígeno presente. La explosión del TNT es una reacción de descomposición en la que se forman grandes volúmenes de gases calientes en expansión:



## Volumen molar de un gas

De la ley de Avogadro se deduce que el volumen ocupado por un mol de moléculas debe ser el mismo para todos los gases (Figura 1.46). Este volumen se denomina volumen molar del gas y tiene un valor aproximado de  $22,7 \text{ dm}^3$  a  $0^\circ\text{C}$  ( $273 \text{ K}$ ) y  $1 \text{ atmósfera}$  ( $100 \text{ kPa}$ ). Estas condiciones de temperatura y presión se denominan condiciones normales de temperatura y presión (CNTP).

Esta relación, junto con la constante de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), nos permite resolver algunos tipos de problemas de estequiometría.

$22,7 \text{ dm}^3$   
 $\text{N}_2$

$22,7 \text{ dm}^3$   
 $\text{CO}_2$

$22,7 \text{ dm}^3$   
 $\text{Ne}$

■ Figura 1.46

Una ilustración del volumen de gas molar (en CNTP). Todas las muestras de gases contienen el mismo número de partículas (átomos o moléculas)

33 Calcula el volumen de oxígeno (en  $\text{dm}^3$ ) contenido en  $1,35 \text{ mol}$  de moléculas en CNTP.

34 Calcula la cantidad de gas hidrógeno contenido en  $175 \text{ cm}^3$  en CNTP.

35 Calcula el número de moléculas presentes en  $2,85 \text{ dm}^3$  de dióxido de carbono en CNTP.

36 Calcula la densidad (en gramos por decímetro cúbico,  $\text{g dm}^{-3}$ ) de gas argón en CNTP. La masa atómica relativa (a partir de la tabla periódica) del argón es  $39,95$ . Así,  $22,7 \text{ dm}^3$  ( $1 \text{ mol}$ ) de argón pesan  $39,95 \text{ g}$ .

37 En CNTP,  $20,8 \text{ gramos}$  de un gas ocupan  $7,44 \text{ dm}^3$ . Determina la masa molar del gas.

38 Cuando se calientan  $3,06 \text{ gramos}$  de clorato de potasio(V),  $\text{KClO}_3$ , se producen  $840 \text{ cm}^3$  de oxígeno (en CNTP) y queda un residuo sólido de cloruro de potasio,  $\text{KCl}$ . Deduce la ecuación ajustada. La masa molar del clorato de potasio(V) es  $122,5 \text{ g mol}^{-1}$ .

■ Figura 1.47

Resumen de las interconversiones entre las cantidades de gas y de volumen (en CNTP)



## Naturaleza de la ciencia



■ Figura 1.48

Caricatura de Amedeo Avogadro

## Realización de observaciones cuidadosas y obtención de pruebas para las teorías científicas – la hipótesis de Avogadro

**Amedeo Avogadro** (1776-1856) fue un físico italiano que llevó a cabo muchas de las primeras contribuciones a los conceptos de comportamiento molecular y masa molecular relativa (antiguamente denominada peso molecular) (Figura 1.48). Su contribución fundamental fue la de establecer la distinción entre los átomos y las moléculas. Su hipótesis se basaba en el cuidadoso trabajo experimental realizado por Gay-Lussac y en la teoría atómica de Dalton. Se formó y ejerció como abogado, aunque posteriormente se convirtió en catedrático de Física en la Universidad de Turín. Para rendirle tributo, el número de partículas contenidas en un mol de una sustancia recibe el nombre de constante de Avogadro (antiguamente denominada número de Avogadro).



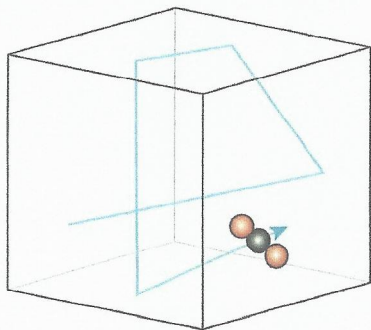


## ■ Relación entre la temperatura, la presión y el volumen de un gas

Las moléculas de un gas se pueden mover libremente en las todas direcciones y viajan en línea recta hasta que colisionan con otros átomos o moléculas de gas, o bien rebotan contra las paredes del recipiente. El movimiento *global* resultante es completamente aleatorio (Figura 1.49).

Las fuerzas de atracción entre las moléculas, o entre las moléculas individuales y las moléculas de las paredes del recipiente, son por lo general tan pequeñas que se pueden despreciar. Sin embargo, cuando las moléculas están muy cerca unas de otras, o muy cerca de las moléculas de las paredes, su energía cinética las acerca lo suficiente como para que estas fuerzas sean de repulsión y ya no sean despreciables: por tanto, las partículas rebotan.

Cuando un gas se calienta, las partículas se mueven más rápido y por tanto colisionan más a menudo con las demás moléculas y con las paredes del recipiente. Los gases son muy compresibles como consecuencia de los grandes espacios interatómicos o intermoleculares entre las partículas, lo que provoca también que su densidad sea muy baja en comparación con la de los sólidos y los líquidos.

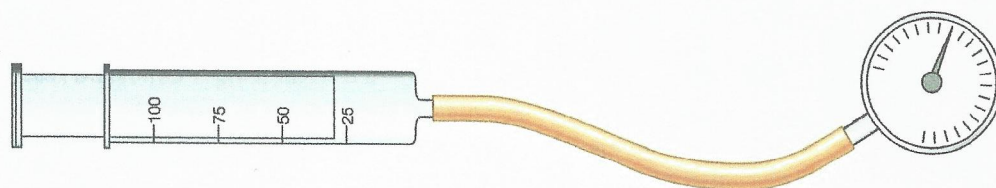


■ **Figura 1.49**  
El movimiento global aleatorio de una molécula de gas

### Efecto de la presión sobre el volumen de un gas

El efecto de la presión sobre un volumen fijo de gas se puede demostrar experimentalmente (de forma cualitativa) reteniendo un gas en el interior de una jeringa de gas sellada conectada a un manómetro y empujando el émbolo hacia el interior (Figura 1:50): la presión del gas aumenta a medida que el volumen disminuye. Durante esta variación la temperatura permanece constante (si se realiza lentamente, de manera que el aire pueda mantenerse en equilibrio térmico con la jeringa y el entorno).

■ **Figura 1.50**  
Una jeringa con gas conectada a un manómetro



El aumento de la presión del gas se debe al aumento de la frecuencia de las colisiones entre las partículas del gas y las paredes del recipiente. Como el volumen es menor y el número de partículas es constante, estas impactan contra las paredes con más frecuencia. En internet existen numerosas simulaciones de las diversas leyes de los gases. Por ejemplo, se puede consultar [http://group.chem.iastate.edu/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/gaslaw/boyles\\_law\\_graph.html](http://group.chem.iastate.edu/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/gaslaw/boyles_law_graph.html)

### Efecto de la temperatura sobre el volumen de un gas

Se puede demostrar experimentalmente (de forma cualitativa) reteniendo aire en el interior de una jeringa de gas sellada y colocándola en un vaso de precipitados con agua caliente: el volumen de gas aumenta a medida que aumenta la temperatura (Figura 1.51). Durante esta variación la presión permanece constante.

El calentamiento del gas hace que las partículas se desplacen más rápido (en promedio), de manera que impactan contra las paredes del contenedor con mayor frecuencia y momento. Esto hace que el émbolo se expanda hacia fuera, con lo que el volumen de gas aumenta hasta que se reduce la frecuencia de colisión para compensar el aumento de la velocidad, de manera que la presión del gas retenido sea igual a la presión de la atmósfera en el otro lado de la jeringa.

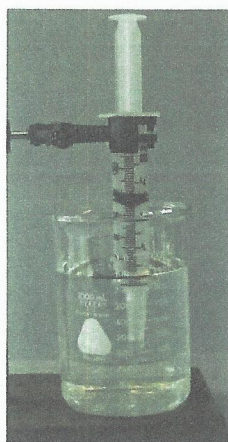
### Efecto de la temperatura sobre la presión de un gas

Si calentamos un recipiente sellado que contiene un gas, una vez que la temperatura es lo suficientemente elevada, o bien la tapa sale despedida o bien explota el recipiente. Esto demuestra que la presión del gas (a volumen constante) aumenta con la temperatura.

En la Tabla 1.11 se resumen los efectos de la variación de una de estas variables (presión, temperatura y volumen) sobre una masa fijada de gas mientras las otras dos variables se mantienen constantes.

■ **Tabla 1.11**  
Resumen del comportamiento de los gases

a A temperatura constante		b A volumen constante		c A presión constante	
Presión	Volumen	Temperatura	Presión	Temperatura	Volumen
Aumento	Disminución	Aumento	Aumento	Aumento	Aumento
Disminución	Aumento	Disminución	Disminución	Disminución	Disminución





## Densidad de un gas

La densidad de un gas se define como la masa de un gas dividida entre su volumen. El volumen de un gas varía con la temperatura y con la presión. En concreto, si la presión de un gas aumenta, su volumen disminuye, con lo que se produce un aumento de la densidad. Si la temperatura del gas aumenta, el volumen aumenta y la densidad se reduce.



## Unidades de la presión de un gas

Los gases ejercen una fuerza sobre las paredes del recipiente en el que se encuentran encerrados. La presión hacia fuera experimentada por las paredes se debe al bombardeo de las moléculas de gas sobre estas. Esta fuerza por unidad de superficie de las paredes se denomina presión del gas.

$$\text{Presión} = \frac{\text{fuerza}}{\text{superficie}}$$

Por definición,

$$\begin{aligned} \text{fuerza} &= \text{masa} \times \text{aceleración} \\ &= \text{masa} \times \frac{\text{velocidad}}{\text{tiempo}} \\ &= \text{masa} \times \frac{\text{distancia}}{\text{tiempo} \times \text{tiempo}} \end{aligned}$$

Así, la unidad de fuerza en el SI corresponde a  $\text{kg m s}^{-2}$  y se denomina newton (N).  $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$ .

Utilizando conjuntamente las unidades del SI para la fuerza (N) y la superficie ( $\text{m}^2$ ) obtenemos la unidad del SI para la presión,  $\text{N/m}^2$  o  $\text{N m}^{-2}$ .

La unidad del SI para la presión se denomina pascal (Pa) en honor del matemático y físico francés Blaise Pascal.  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$  y  $1000 \text{ Pa} = 1 \text{ kilopascal}$ , abreviado como kPa.

En el caso de los gases, esta unidad de presión es muy pequeña y, por tanto, la presión se expresa por lo general en términos de una unidad mayor denominada bar. Un bar representa 100 kilopascals, por tanto  $1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa} = 10^5 \text{ Pa}$ . Debemos remarcar que la antigua unidad de presión de los gases era la atmósfera, que se abreviaba como atm. A continuación podemos ver la relación entre estas unidades:

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \text{o} \quad 1 \text{ bar} = 0,987 \text{ atm}$$

Otra antigua unidad que no corresponde al SI es la libra por pulgada al cuadrado (psi por sus siglas en inglés). Es la presión que corresponde a una fuerza de una libra aplicada a una superficie de una pulgada cuadrada. Los manómetros tienen en ocasiones dos escalas que figuran en psi y en kPa.  $1 \text{ psi} = 6894,757 \text{ Pa}$  y  $1 \text{ atm} = 14,696 \text{ psi}$ .

La presión atmosférica se puede medir mediante un aparato simple denominado barómetro. Podemos fabricar uno llenando con mercurio un tubo (con una longitud superior a 76 cm) cerrado por uno de sus extremos y dándole la vuelta sobre un recipiente abierto que contenga mercurio. El nivel de mercurio del tubo se ajusta por sí mismo y se sitúa aproximadamente a 76 cm por encima del nivel de mercurio en el recipiente abierto.

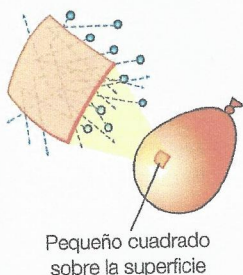
El peso de la columna de mercurio que contiene el tubo proporciona una medida de la presión atmosférica. La altura de la columna disminuye cuando la presión de la atmósfera disminuye y aumenta cuando así lo hace la presión atmosférica.

## Teoría cinética de los gases

El comportamiento de los gases se puede explicar mediante la teoría cinética de los gases, que establece los siguientes supuestos sobre el comportamiento y las propiedades de las partículas de un gas:

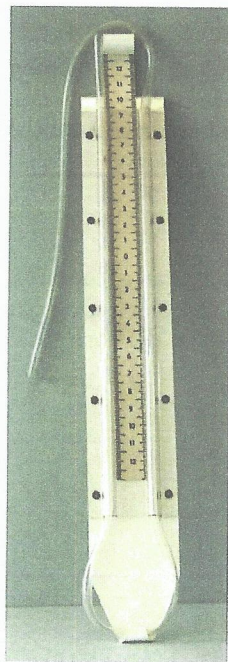
- Cada una de las moléculas o cada uno de los átomos individuales de un gas posee un volumen despreciable en comparación con el volumen del recipiente.
- No hay fuerzas de atracción o de repulsión entre átomos o moléculas del gas, excepto en las colisiones entre moléculas y entre moléculas individuales y las paredes del recipiente (Figura 1.52).
- Las colisiones entre las propias moléculas o átomos y las colisiones de las moléculas o átomos con las paredes del recipiente son perfectamente elásticas y originan la presión del gas.
- La energía cinética media de las moléculas o los átomos de un gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta en la escala termodinámica. La energía cinética de una molécula o un átomo de gas viene dada por la expresión  $\frac{1}{2}mv^2$ , donde  $m$  representa la masa de la partícula y  $v$  representa su velocidad.

Ampliación de un cuadrado en la que se muestra el bombardeo producido por los átomos o las moléculas de aire



■ **Figura 1.52**  
Generación de la presión de un gas en la superficie interna de un globo



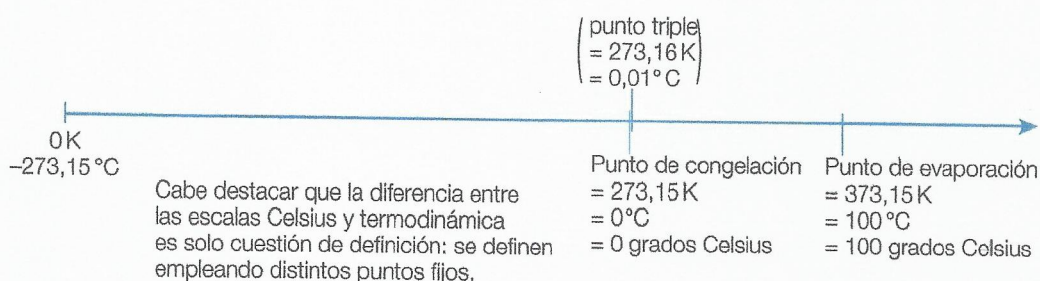


■ **Figura 1.53**  
Manómetro para medir  
la presión de un gas

Este modelo de gas se denomina modelo del **gas ideal** y describe correctamente el comportamiento de la mayoría de los gases, en particular a temperaturas elevadas y presiones bajas. No obstante, un gas ideal representa un *estado hipotético*, porque los dos primeros supuestos del modelo del gas ideal no se pueden cumplir con exactitud. Ningún gas se comporta de forma absolutamente perfecta como un gas ideal.

La presión de un gas se puede medir mediante un manómetro (Figura 1.53). En su forma más simple, un manómetro es un tubo en forma de U lleno de líquido hasta más o menos la mitad. Cuando los dos extremos del tubo están abiertos, el líquido alcanza la misma altura en cada columna. Cuando se aplica una presión positiva a una de las columnas, el líquido es empujado hacia abajo y sube por la otra columna. La diferencia de altura alcanzada en ambas columnas indica la presión.

En la teoría cinética se utiliza la escala de temperatura absoluta o escala termodinámica (Kelvin). Las unidades empleadas en esta escala se denominan kelvins (K) y tienen una magnitud equivalente a la de nuestros grados Celsius (°C), aunque el «cero» de la escala Kelvin es el cero absoluto (−273,15 °C) (Figura 1.54). Por tanto, a una variación de temperatura de 1 K le corresponde una variación de temperatura de 1°C. En la escala Kelvin no se utilizan números negativos, a diferencia de la escala Celsius.



■ **Figura 1.54** Temperaturas características que definen la escala termodinámica (Kelvin) y la escala Celsius

La conversión entre las escalas Celsius y termodinámica viene dada por la ecuación:

$$t = T - 273,15$$

donde  $t$  es la temperatura en grados Celsius y  $T$  es la temperatura absoluta en Kelvin. Así, por ejemplo:

$$60,00\text{ °C} = 333,15\text{ K} - 273,15$$

de donde 60,00 °C es equivalente a 333,15 K.

La Química, como todas las disciplinas científicas, posee su propio vocabulario especializado. Sin embargo, los principales problemas no surgen de este vocabulario, sino que tienden a surgir de los términos que se utilizan en el lenguaje habitual y cuyo significado no coincide con el que se le otorga en la Química. El término «ideal», por ejemplo, se utiliza para describir un estado de perfección. Sin embargo, en Química, un gas ideal o perfecto es un modelo matemático de gas simplificado o imperfecto. Las «leyes ideales» simplifican el problema de la descripción de un fenómeno ignorando las características menos importantes de un sistema.

## ■ Leyes de los gases

### Ley de Boyle

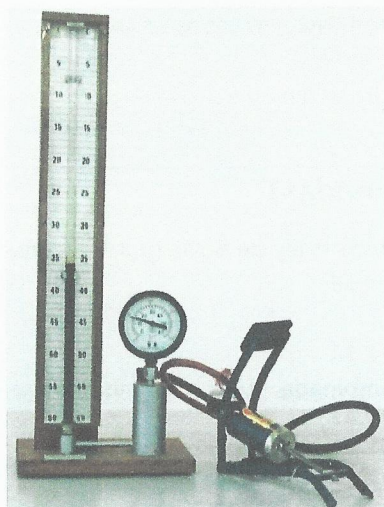
Boyle determinó que (a temperatura constante), el volumen de una masa fijada de gas es inversamente proporcional a su presión. En otras palabras, si se aumenta la presión de una muestra de gas, su volumen disminuye. Esta idea se puede expresar matemáticamente como:

$$p \propto \frac{1}{V} \quad \text{o como} \quad p \propto V^{-1}$$

donde  $P$  representa la presión y  $V$  representa el volumen.

La **ley de Boyle** también se puede expresar como  $p \times V = K$ , donde  $K$  representa una constante que varía en función del gas y de la temperatura.





■ **Figura 1.55** Montaje para la demostración de la ley de Boyle

La ley de Boyle (Figura 1.55) se puede utilizar para calcular la nueva presión o el nuevo volumen cuando una masa fijada de gas (a temperatura constante) experimenta una variación de presión o de volumen:

$$p_1 \times V_1 = p_2 \times V_2$$

donde  $p_1$  representa la presión inicial,  $V_1$  representa el volumen inicial,  $p_2$  representa la presión final y  $V_2$  representa el volumen final.

### Ejemplo resuelto

Una muestra de gas contenida en un recipiente de 350 cm<sup>3</sup> ejerce una presión de 103 kPa. Calcula el volumen que tendrá este gas a una presión de 150 kPa. (Supón que la temperatura se mantiene constante):

ley de Boyle:  $p_1 \times V_1 = p_2 \times V_2$

$$103 \text{ kPa} \times 350 \text{ cm}^3 = 150 \text{ kPa} \times V_2$$

$$103 \text{ kPa} \times \frac{350 \text{ cm}^3}{150 \text{ kPa}} = 240 \text{ cm}^3$$

### Ley de Charles

Si la temperatura absoluta de un gas se duplica, el volumen (a presión constante) se duplica. Y al contrario, si la temperatura absoluta de un gas se reduce a la mitad (a presión constante), el volumen se reduce a la mitad.

Este comportamiento se conoce como **ley de Charles** (Figura 1.56) y se puede expresar matemáticamente como  $V \propto T$ , donde  $V$  representa el volumen y  $T$  representa la temperatura absoluta en Kelvin. La ley de Charles se puede expresar alternativamente según la expresión  $V = K \times T$  (donde  $K$  representa una constante que varía dependiendo del gas y de la presión).

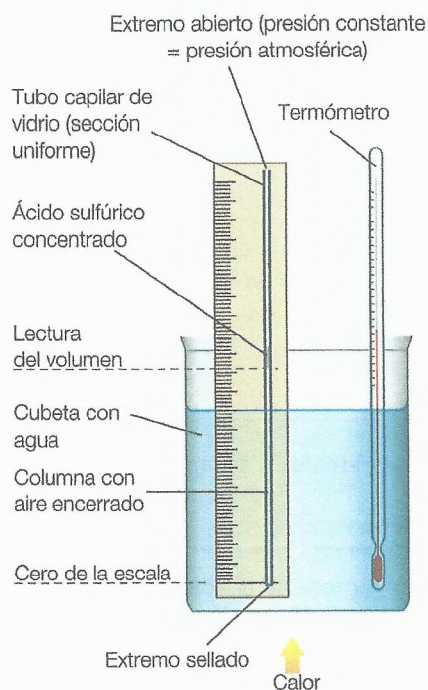
Hay que tener presente que duplicar la temperatura en grados Celsius no comporta duplicar la temperatura absoluta; por ejemplo, duplicar una temperatura desde 200 a 400 °C representa únicamente un aumento desde  $(200 + 273) = 473 \text{ K}$  hasta  $(400 + 273) = 673 \text{ K}$ , es decir, una proporción de 673/473 o 1,42.

La ley de Charles se puede utilizar para calcular la nueva temperatura o el nuevo volumen cuando una masa fijada de gas (a presión constante) experimenta una variación de temperatura o de volumen. Se puede expresar como:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

donde  $V_1$  representa el volumen inicial,  $T_1$  representa la temperatura absoluta inicial,  $V_2$  representa el volumen final y  $T_2$  representa la temperatura absoluta final.

**39** Una muestra de gas de 4,50 dm<sup>3</sup> se calienta a presión constante desde 300 K hasta 350 K. Calcula su volumen final.



■ **Figura 1.56** Montaje para la demostración de la ley de Charles

### Ley de la presión

La **ley de la presión** afirma que la temperatura absoluta de una masa fijada de gas (a volumen constante) es directamente proporcional a la presión. Este comportamiento se puede expresar matemáticamente como  $p \propto T$ , donde  $p$  representa la presión y  $T$  representa la temperatura absoluta en Kelvin. La ley de la presión también se puede expresar como  $p = K \times T$  o  $p/T = K$  (donde  $K$  representa una constante que varía según el gas).

La ley de la presión se puede utilizar para calcular la nueva presión o temperatura cuando una masa fijada de gas (a volumen constante) experimenta una variación de temperatura o de presión. Este cálculo se efectúa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

donde  $p_1$  representa la presión inicial,  $T_1$  representa la temperatura absoluta inicial,  $p_2$  representa la presión final y  $T_2$  representa la temperatura absoluta final.



- 40 Se determina la presión de un gas de volumen  $10 \text{ dm}^3$  a  $25,0^\circ\text{C}$  y el valor obtenido es  $97\,000 \text{ Pa}$ . ¿Cuál es la temperatura necesaria (en grados Celsius) para aumentar la presión hasta  $101\,325 \text{ Pa}$ ?
- 41 La temperatura de una muestra de gas varía desde  $27^\circ\text{C}$  hasta  $2727^\circ\text{C}$  a volumen constante. ¿Cuál es la proporción entre la presión final y la presión inicial?

## ■ Ecuación de estado («ley de los gases combinada»)

La ecuación de estado se construye mediante la combinación de la ley de Boyle ( $p \times V = \text{constante}$ ) y la ley de Charles ( $V/T = \text{constante}$ ):

$$\frac{pV}{T} = \text{constante, para una masa fijada de gas}$$

Esta ecuación se denomina en ocasiones **ley de los gases combinada**, aunque es más adecuado denominarla **ecuación de estado** (para un gas ideal).

Esta relación se escribe a menudo como:

$$\frac{p_1 \times V_1}{T_1} = \frac{p_2 \times V_2}{T_2}$$

Los volúmenes de gases se suelen comparar a CNTP. Como ocurre en la ley de Charles, todas las temperaturas se deben expresar como temperaturas absolutas en Kelvin.

- 42 El volumen de una muestra de gas encerrado a  $60^\circ\text{C}$  y  $1,05 \times 10^5 \text{ Pa}$  es  $60 \text{ cm}^3$ . ¿Cuál sería el volumen del gas en CNTP?

## ■ Ecuación de los gases ideales

Hemos visto que la ley de Boyle ( $pV = \text{constante}$ ) y la ley de Charles ( $V/T = \text{constante}$ ) se pueden combinar para dar lugar a una ley combinada que se denomina ecuación de estado:

$$\frac{pV}{T} = \text{constante, para una masa fijada de gas}$$

A partir de la ley de Avogadro se puede concluir que para un único mol de gas ( $V_m$ ) la constante será la misma para todos los gases. Esta constante se denomina constante de los gases y recibe el símbolo  $R$ :

$$\frac{p \times V_m}{T} = R$$

Expresión que se puede reagrupar como  $pV_m = RT$ .

Esta ecuación se denomina **ecuación de los gases ideales** y, para  $n$  moles de gas, se transforma en:

$$pV = nRT$$

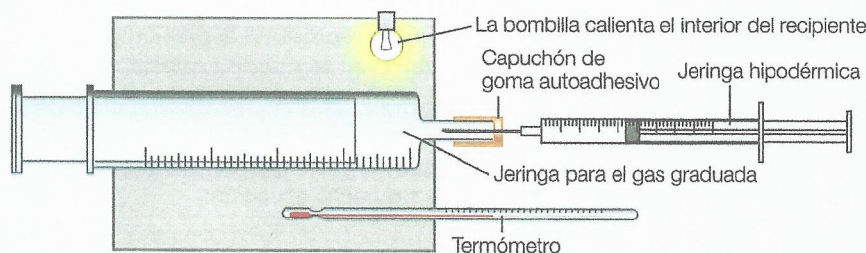
donde  $p$  representa la presión en pascuales (Pa),  $V$  representa el volumen en metros cúbicos ( $\text{m}^3$ ),  $n$  representa la cantidad de gas (mol),  $R$  representa la constante de los gases ( $8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) y  $T$  representa la temperatura absoluta (Kelvin). (La ecuación del gas ideal está impresa en la página 1 del Apéndice de datos de Química IB).

Es crucial convertir a metros cúbicos los volúmenes expresados en  $\text{dm}^3$  y  $\text{cm}^3$  si se emplea el valor anterior de la constante de los gases  $R$ , así como expresar la presión en pascuales.  $1 \text{ dm}^3 = 0,001 \text{ o } 10^{-3} \text{ m}^3$  y  $1 \text{ cm}^3 = 0,000001 \text{ o } 10^{-6} \text{ m}^3$ .

La ecuación de los gases ideales se puede utilizar para determinar las masas moleculares relativas de los gases (Figura 1.57) o de los líquidos volátiles (Figura 1.58).



■ **Figura 1.57**  
Montaje para determinar la masa molar relativa de un gas



■ **Figura 1.58**  
Montaje experimental para determinar la masa molecular relativa de un líquido volátil

- 43 Calcula la masa molecular relativa de un gas sabiendo que  $12,64 \text{ gramos}$  de gas a  $273 \text{ K}$  y  $101\,325 \text{ Pa}$  ocupan  $4,00 \text{ dm}^3$ .

Los cálculos también pueden comportar mediciones relacionadas con la densidad de gas, que se debería expresar o convertir a las unidades del SI  $\text{kg m}^{-3}$ . No obstante, cabe remarcar que  $\text{g dm}^{-3}$  y  $\text{kg m}^{-3}$  son equivalentes, de manera que no hace falta conversión.



44 Calcula la masa molecular relativa de un gas que tiene una densidad de  $2,615 \text{ g dm}^{-3}$  a  $298 \text{ K}$  y  $101\,325 \text{ Pa}$ .

Para resolver este tipo de problemas podemos emplear otro método que consiste en combinar la ecuación de los gases ideales con la expresión para la densidad ( $d$ ) y la relación entre el número de moles ( $n$ ), la masa ( $m$ ), la presión ( $p$ ) en kilopascales (kPa) y la masa molecular relativa ( $M_r$ ):

$$pV = nRT = \frac{mRT}{M_r} \quad \text{por tanto} \quad M_r = \frac{mRT}{pV}$$

$$d = \frac{m}{V} \quad \text{por tanto} \quad V = \frac{m}{d}$$

Sustituyendo la expresión de  $V$  en la ecuación para  $M_r$ :

$$M_r = \frac{dRT}{p}$$

La constante de los gases se puede determinar experimentalmente utilizando equipos de laboratorio relativamente asequibles. Se puede utilizar magnesio y ácido clorhídrico para generar gas hidrógeno, que se puede recoger a continuación mediante un eudiómetro, una probeta graduada en volumen y cerrada por uno de sus extremos. El gas se recoge en el extremo cerrado de la probeta mediante la técnica del desplazamiento de agua y, una vez recogido, su volumen, temperatura, cantidad y presión se puede medir directamente o bien se puede determinar indirectamente. Si sustituimos estos valores en la ecuación de los gases ideales y despejamos  $R$ , podemos obtener un valor experimental de la constante de los gases. En los experimentos relacionados con gases se pueden emplear registradores de datos para medir las variaciones de temperatura, presión y volumen.

### Enlace con la teoría del conocimiento

La ecuación de los gases ideales se puede deducir a partir de unos cuantos supuestos de comportamiento ideal. ¿Cuál es el papel que desempeñan la razón, la percepción, la intuición y la imaginación en el desarrollo de los modelos científicos?

La pregunta: «¿De qué están compuestas las sustancias?» nos la venimos formulando desde hace miles de años, desde la época de los antiguos filósofos griegos. Los científicos fueron convenciéndose gradualmente de que todas las sustancias están compuestas por partículas (átomos, moléculas e iones). Estas partículas son demasiado pequeñas para que las podamos ver, pero muchos experimentos simples indican que la materia debe estar compuesta por partículas.

Las observaciones (utilizando los sentidos como fuente de conocimiento) relacionadas con la difusión de gases coloreados, como el bromo, y la dilución gradual de sustancias altamente coloreadas como el manganato de potasio(VII) solo se pueden explicar suponiendo que las sustancias están compuestas por un gran número de partículas en movimiento.

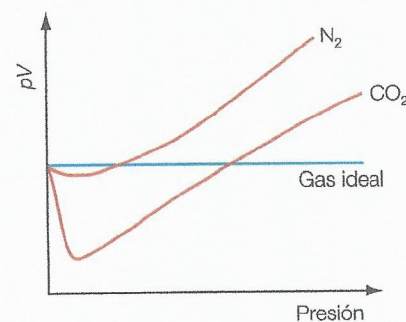
El desarrollo de la teoría cinética molecular fue consecuencia directa de la intuición, la imaginación y el razonamiento (lógico) de diversos científicos relacionados con el desarrollo de la teoría, como Maxwell, Brown y Einstein.

Las diversas leyes de los gases fueron formuladas a finales del siglo XVIII, cuando los científicos comenzaron a percatarse de que se podían establecer relaciones entre la presión, el volumen y la temperatura de una muestra de gas y que estas relaciones describían, a su vez, el comportamiento de todos los gases. Los gases y las mezclas de gases se comportan de la misma manera bajo una amplia variedad de condiciones físicas porque (en buena aproximación) tanto unos como otros están compuestos por moléculas o átomos muy espaciados entre sí: un gas es, principalmente, espacio vacío. La ecuación de los gases ideales se puede obtener a partir de la teoría molecular. En la actualidad se considera que las leyes de los gases son casos particulares de la ecuación de los gases ideales en la que una o más de una de las variables (presión, volumen y temperatura absoluta) se mantienen constantes.



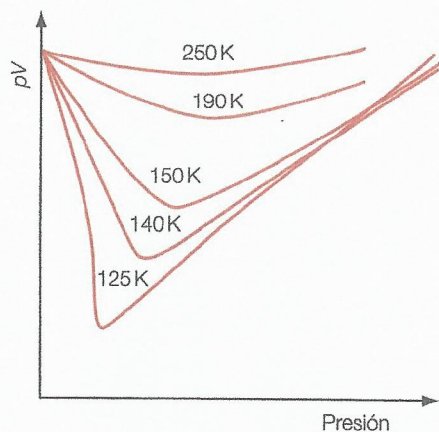
### Gráficas relativas a la ecuación de los gases ideales

Se dice que un gas es ideal o que se comporta idealmente cuando obedece la ecuación de los gases ideales (y todas las leyes de los gases) en cualquier condición. Ningún gas se comporta idealmente: todos los gases se desvían hasta cierto punto del comportamiento ideal y se les denomina **gases reales**. La desviación respecto al comportamiento de un gas ideal se puede visualizar mediante la representación gráfica de  $pV/RT$  en función de  $p$  o bien de  $pV$  en función de  $p$ . En el caso de gases que se comportan idealmente, estas gráficas son líneas rectas (Figura 1.59).



■ **Figura 1.59**  
Desviación del comportamiento ideal a temperatura elevada





■ **Figura 1.60**  
Desviación respecto al comportamiento ideal a baja temperatura

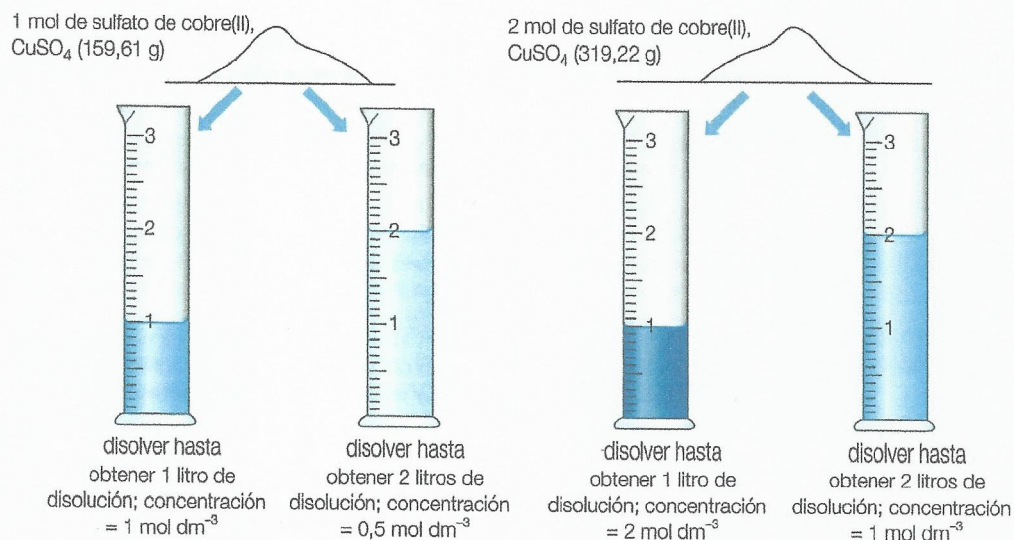
La máxima desviación respecto al comportamiento ideal se produce cuando el gas está sometido a una temperatura baja y una presión elevada (Figura 1.60). A presiones elevadas, el comportamiento de un gas real se desvía considerablemente de un comportamiento ideal: cuando un gas está sometido a una presión elevada y se comprime, las moléculas o los átomos están lo suficientemente cerca unos de otros como para que actúen las fuerzas intermoleculares (Capítulo 4), de manera que las partículas se atraen entre sí. En otros gases, como por ejemplo el amoníaco, actúan enlaces de hidrógeno más potentes y la desviación respecto al comportamiento ideal es aún mayor.

Uno de los supuestos que se contemplan en el modelo del gas ideal es que el volumen de las moléculas es despreciable en comparación con el volumen ocupado por el gas. Esta suposición ya no es asumible en gases con elevada compresión, en los que el volumen real de las moléculas de gas pasa a ser significativo. A bajas temperaturas, la desviación respecto al comportamiento ideal tiene su origen en que las moléculas se mueven lentamente, lo que aumenta de forma significativa la intensidad de las fuerzas intermoleculares que actúan entre moléculas o átomos vecinos.

## ■ Disoluciones

El agua disuelve una amplia variedad de sustancias químicas distintas. El agua es el **disolvente** y las sustancias disueltas en el agua se denominan **solutos**. La mezcla de disolvente y soluto se denomina **disolución**.

Cuando se disuelve en agua un único mol de soluto y el volumen de la disolución alcanza los  $1\,000\text{ cm}^3$  ( $1\text{ dm}^3$ ), la disolución resultante se denomina disolución **molar** ( $1\text{ mol dm}^{-3}$ ). Cuando se disuelven dos moles de soluto y la disolución alcanza los  $1\,000\text{ cm}^3$  (o un mol en  $500\text{ cm}^3$ ), se dice que es una disolución de  $2\text{ mol dm}^{-3}$  (Figura 1.61). La concentración se suele representar mediante corchetes que engloban al soluto; por ejemplo, la concentración de ion hidrógeno se representa mediante  $[\text{H}^+]$ .



■ **Figura 1.61** Diagrama en el que se representa la dependencia entre la concentración de una disolución y la cantidad de soluto y el volumen de disolvente

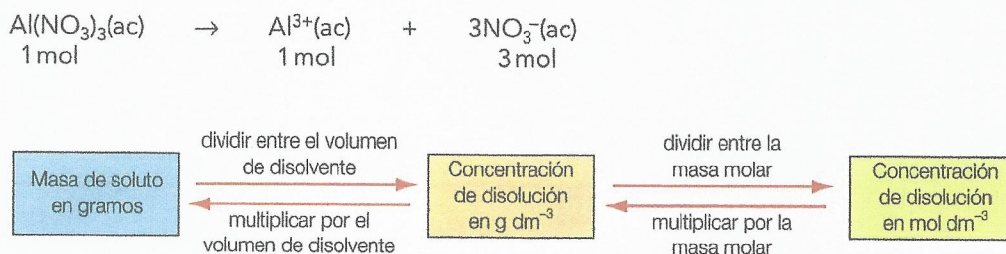
La **concentración** de una disolución es la cantidad de soluto (en moles) contenida en un decímetro cúbico. La concentración de una disolución viene dada por la siguiente expresión:

$$\text{concentración de una disolución (mol dm}^{-3}\text{)} = \frac{\text{cantidad de soluto (mol)}}{\text{volumen de disolución (dm}^3\text{)}}$$



- 45 Calcula la concentración de una disolución formada cuando se disuelven 0,5 mol de glucosa en 5,0 dm<sup>3</sup> de agua.
- 46 Determina la concentración de la disolución formada cuando se disuelven 4,00 gramos de hidróxido de sodio (masa molar 40,0 g mol<sup>-1</sup>) en 200 cm<sup>3</sup> de agua.
- 47 Calcula la masa de sulfato de cobre(II) hidratado, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (masa molar 249,7 g mol<sup>-1</sup>) presente en 25,0 cm<sup>3</sup> de una disolución de 0,500 mol dm<sup>-3</sup>.
- 48 Calcula la concentración (en mol dm<sup>-3</sup>) de una disolución de ácido clorhídrico que contiene 14,6 gramos de ácido clorhídrico en 100 cm<sup>3</sup> de disolución.

Cuando un compuesto iónico soluble se disuelve en exceso de agua, se disocia en sus iones componentes. Las concentraciones de los iones individuales dependen de las cantidades de estos iones cuando la sustancia (sal, base o álcali) se disuelve. En una disolución acuosa de nitrato de aluminio de 4,0 mol dm<sup>-3</sup>, por ejemplo, la concentración de los iones de aluminio es de 4,0 mol dm<sup>-3</sup>, pero la concentración de los iones nitrato es de 12,0 mol dm<sup>-3</sup>.



■ **Figura 1.62** Resumen de la interconversión entre la concentración (en moles por decímetro cúbico de disolución) y la concentración (en gramos por decímetro cúbico de disolución)

## Partes por millón

La concentración de disoluciones muy diluidas se acostumbra a expresar en partes por millón (ppm). Las partes por millón se definen de la siguiente manera:

$$\text{ppm de componente} = \frac{\text{masa de componente en la disolución}}{\text{masa total de disolución}} \times 10^6$$

Una disolución cuya concentración es 1 ppm contiene 1 g de soluto por cada millón (10<sup>6</sup>) de gramos de disolución o, de forma equivalente, 1 mg de soluto por kilogramo de disolución. Como la densidad del agua es de casi 1 g cm<sup>-3</sup>, el volumen de 1 kg de una disolución acuosa diluida es aproximadamente 1 dm<sup>3</sup> y, en consecuencia, 1 ppm también corresponde a 1 mg de soluto por decímetro cúbico de solución acuosa.

### Ejemplo resuelto

Se determina (mediante espectroscopia de absorción atómica) que una muestra de 2,5 g de agua freática contiene 5,4 µg de iones cadmio. Determina la concentración de Cd<sup>2+</sup> en partes por millón.

$$5,4 \mu\text{g} = 5,4 \times 10^{-6} \text{ g. Concentración de Cd}^{2+} \text{ (en ppm)} = \frac{5,4 \times 10^{-6} \text{ g}}{2,5 \text{ g} \times 10^6} = 2,2 \text{ ppm.}$$

## Dilución de ácidos

Los ácidos se comercializan en forma de ácidos concentrados. Las disoluciones requeridas en el laboratorio se preparan diluyendo las disoluciones concentradas en agua. Por razones de seguridad, la dilución se lleva a cabo añadiendo lentamente ácido concentrado al agua. El agua *nunca* se debe añadir a los ácidos concentrados. Cuando una disolución concentrada se diluye en agua, la cantidad de soluto en la disolución se mantiene constante.

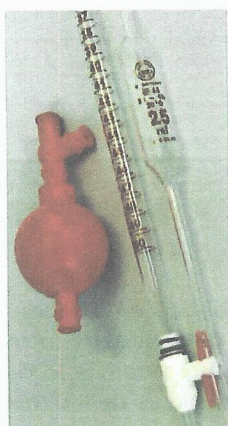
Esto último se puede expresar mediante la siguiente relación:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

donde  $M_1$  representa la concentración inicial,  $M_2$  representa la concentración después de la dilución,  $V_1$  representa el volumen inicial y  $V_2$  representa el volumen después de la dilución.

- 49 Calcula el volumen al que se deben diluir 25,0 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico para obtener una concentración de 1,5 mol dm<sup>-3</sup>.





■ **Figura 1.63**  
Una selección de instrumentos utilizados en una valoración: rellenapipetas, bureta y pipeta

## Química analítica

Una disolución de concentración conocida se denomina una **disolución estándar**. En química analítica se llevan a cabo una serie de valoraciones, frecuentemente con un ácido y una base. En cada **valoración** (Figura 1.63) se añade una pequeña cantidad de disolución medida con una bureta, a un volumen fijado de otra disolución, medido con una pipeta, en presencia de un indicador. La adición de disolución continúa hasta que el indicador cambia de color. En este estadio, denominado **punto final de la valoración**, las dos sustancias se encuentran presentes en **cantidades estequiométricas**.

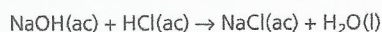
## Valoraciones ácido-base

En este tipo de valoraciones, un ácido y una base reaccionan en presencia de un indicador ácido-base apropiado (Capítulo 18). Entre las aplicaciones de las valoraciones ácido-base se encuentran:

- la determinación de las concentraciones de disoluciones
- la determinación del porcentaje de pureza o la masa molar de un ácido o una base
- la deducción de la ecuación de una reacción de neutralización
- la determinación de la cantidad de agua de cristalización de una sal hidratada.

### Ejemplo resuelto

El hidróxido de sodio reacciona con el ácido clorhídrico según la ecuación siguiente:



Calcula el volumen de disolución de hidróxido sódico  $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$  que reacciona con  $25 \text{ cm}^3$  (exactamente) de ácido clorhídrico  $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ .

$$\text{Cantidad de ácido clorhídrico} = \frac{25,0}{1000} \text{ dm}^3 \times 0,200 \text{ mol dm}^{-3} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La estequiometría de la ecuación indica que el álcali y el ácido reaccionan según una relación molar 1 : 1. Por tanto, la cantidad de hidróxido sódico es  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

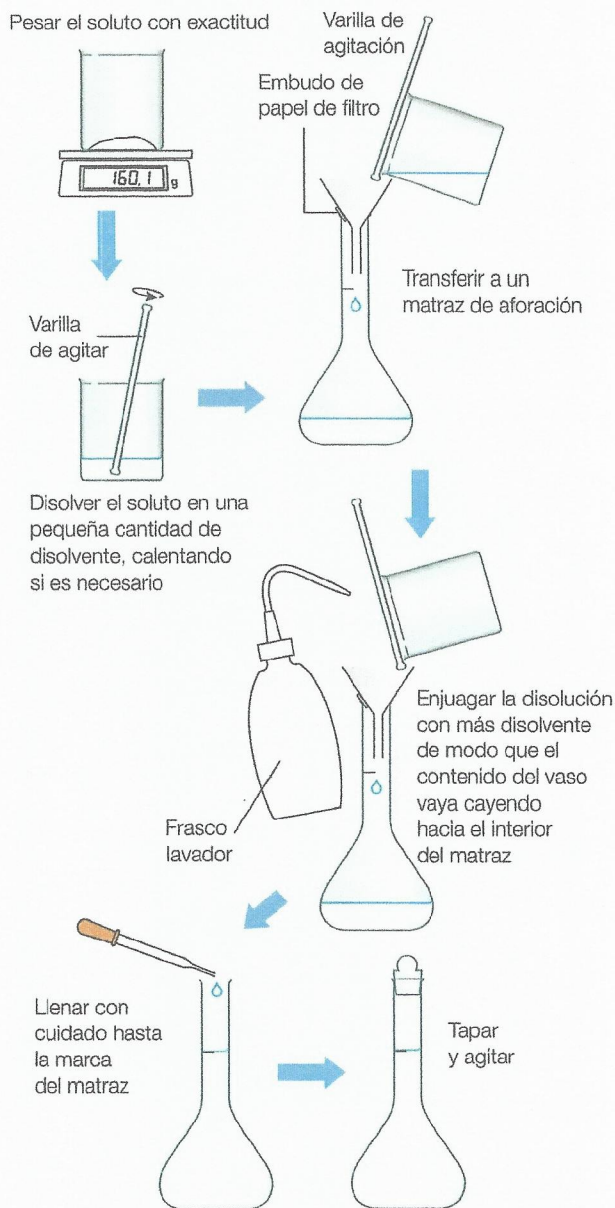
$$\text{Volumen de hidróxido de sodio} = \frac{1000 \times 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,0500 \text{ mol dm}^{-3}} = 100 \text{ cm}^3$$

- 50** Se disuelven 0,558 gramos de ácido carboxílico aromático monobásico, HX, en agua destilada. Se añaden unas cuantas gotas de indicador fenolftaleína y se valora la mezcla con una disolución de hidróxido sódico  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ . Para llegar al punto final de valoración (con un color rosado permanente) se necesitan  $41,0 \text{ cm}^3$  del álcali. Calcula la masa molar del ácido orgánico.
- 51** Se produce la reacción de  $17,5 \text{ cm}^3$  de hidróxido de potasio  $0,150 \text{ mol dm}^{-3}$  con  $20,0 \text{ cm}^3$  de ácido fosfórico(V),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de concentración  $0,0656 \text{ mol dm}^{-3}$ . Deduce la ecuación de la reacción.

Los resultados de una valoración con una disolución de concentración conocida se pueden utilizar para determinar la concentración de la otra disolución.

- 52** Se diluye una muestra de  $50,0 \text{ cm}^3$  de ácido sulfúrico concentrado hasta  $1,00 \text{ dm}^3$ . Se analiza una muestra del ácido sulfúrico diluido mediante su valoración con hidróxido de sodio acuoso. En la valoración, para la neutralización de  $25,00 \text{ cm}^3$  de solución acuosa de hidróxido de sodio  $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$  se requieren  $20,0 \text{ cm}^3$  de ácido sulfúrico diluido. Determina la concentración de la disolución original de ácido sulfúrico concentrado mediante los pasos siguientes:
- a Escribe la ecuación para la neutralización completa del ácido sulfúrico por parte del hidróxido de sodio.
  - b Calcula la cantidad de hidróxido de sodio que se ha empleado en la valoración.
  - c Calcula la concentración del ácido sulfúrico diluido.
  - d Calcula la concentración de la disolución original de ácido sulfúrico concentrado.





■ Figura 1.64 Preparación de una disolución patrón

## Disoluciones patrón primario

En las valoraciones se emplea frecuentemente una disolución **patrón primario**, cuya concentración se puede haber determinado mediante valoración con otra disolución patrón primario o mediante la pesada del soluto y la preparación de una disolución de volumen conocido (Figura 1.64). Las concentraciones de las disoluciones patrón primario no varían con el tiempo. Muy pocas sustancias químicas son apropiadas para su uso como patrones primarios. Los criterios que debe satisfacer una sustancia que se ha pesado con la suficiente precisión para su empleo en la preparación de una disolución patrón primario son los siguientes:

- La sustancia debe presentar un alto grado de pureza o bien se puede purificar fácilmente.
- La sustancia no debe ser volátil porque se perdería parte durante el proceso de pesada.
- La sustancia no debe reaccionar con el oxígeno, el agua o el dióxido de carbono.

Los compuestos apropiados como patrones primarios son:

- ácidos fuertes – ácido etanodioico (ácido oxálico)
- bases fuertes – carbonato de sodio anhidro
- agentes oxidantes – dicromato(VI) de potasio
- agentes reductores – sulfato de hierro(II) (en forma de sulfato de hierro(II) y amonio hidratado).

También se pueden emplear como patrones primarios diversas disoluciones recién preparadas, como por ejemplo hidróxidos de sodio y potasio, ácidos sulfúrico y clorhídrico y manganato(VII) de potasio. Estas disoluciones no se pueden almacenar porque sus concentraciones varían con el tiempo como consecuencia de las reacciones químicas (por lo general con el oxígeno y/o el agua del vaso de almacenamiento).

## Valoración por retroceso

En la técnica denominada **valoración por retroceso** se permite la reacción de un exceso conocido de un reactivo A con una cantidad desconocida de un reactivo B. Al final de la reacción se determina mediante valoración la cantidad de A que permanece sin reaccionar. Mediante un cálculo simple obtenemos la cantidad de A que ha reaccionado con B y también la cantidad de B que ha reaccionado.

En una valoración ácido-base convencional se añade una cantidad de base a un exceso de ácido (o viceversa). La totalidad de la base y parte del ácido reaccionan. El ácido sobrante se valora a continuación con un álcali patrón y se determina su cantidad. A partir de los resultados se puede determinar la cantidad de ácido que ha reaccionado con la base y a continuación se puede calcular la cantidad de base. En la Figura 1.65 se ilustra el principio en que se basa este tipo de valoración.

La valoración por retroceso se suele emplear cuando existen dificultades para la determinación de la cantidad de una sustancia mediante el método de la valoración directa. Esto sucede, por ejemplo, en el caso de sustancias insolubles sólidas (para las que resulta difícil detectar el punto final de valoración) y en el caso de sustancias volátiles (donde aparece una inexactitud debida a la pérdida de sustancia durante la valoración).

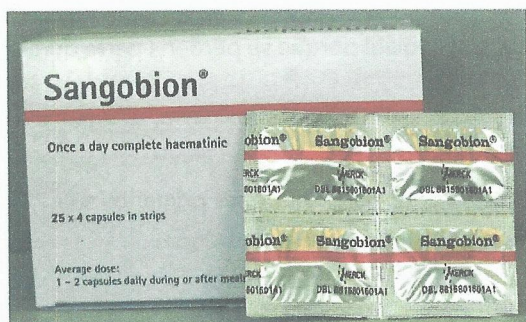
■ Figura 1.65 Ilustración del principio en el que se basa una valoración por retroceso ácido-base

Cantidad de ácido patrón ( <b>calculada</b> a partir de su volumen y su concentración)	
Cantidad de ácido que reacciona con la muestra ( <b>desconocida</b> )	Cantidad de ácido que reacciona con la disolución patrón de álcali utilizada en la valoración ( <b>calculada</b> a partir de su volumen y su concentración)



**53** El óxido de magnesio no es muy soluble en agua y por tanto es difícil valorarlo directamente. Su pureza se puede determinar mediante el método de la «valoración por retroceso». Se disuelven completamente 4,08 g de óxido de magnesio impuro en 100 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico acuoso de 2,00 mol dm<sup>-3</sup> y para la neutralización del ácido sobrante hacen falta 19,7 cm<sup>3</sup> de disolución acuosa de hidróxido de sodio. Determina la pureza del óxido de magnesio impuro a través de los pasos siguientes.

- Escribe las ecuaciones de las dos reacciones de neutralización.
- Calcula la cantidad de ácido clorhídrico añadida al óxido de magnesio.
- Calcula la cantidad de ácido clorhídrico sobrante valorado.
- Calcula la cantidad de ácido clorhídrico que reacciona con el óxido de magnesio.
- Calcula la masa de óxido de magnesio que reacciona con el ácido clorhídrico inicial y determina a continuación el porcentaje de pureza del óxido de magnesio.



**Figura 1.66** Las valoraciones redox efectuadas en laboratorios de referencia sirven para certificar que materiales como estos comprimidos de hierro, sorbitol y vitamina C (ácido ascórbico) contienen las cantidades o concentraciones de sustancias que anuncian en sus características comerciales

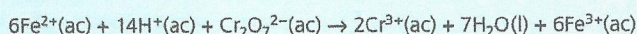
## Valoraciones redox

Los cálculos asociados a las valoraciones redox (Figura 1.66) son idénticos a los asociados a ácidos y bases. Las valoraciones redox comportan:

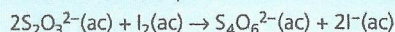
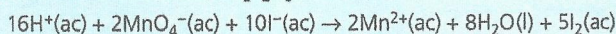
- la determinación de la concentración de una disolución
- la determinación del porcentaje de pureza de una sal o de otras sustancias, como por ejemplo una aleación
- la determinación de la carga y de la masa atómica relativa de un ion
- la deducción de la ecuación iónica de una reacción
- la determinación de la cantidad de agua de cristalización de una sal hidratada.

En el Capítulo 9 se explica cómo establecer las ecuaciones iónicas de las valoraciones redox y se estudian los principios en los que se basan diversos tipos de valoraciones redox.

**54** La fórmula del sulfato de hierro(II) hidratado es FeSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O. Para determinar la cantidad de agua de cristalización del sulfato de hierro (II) hidratado, x, se lleva a cabo un experimento en el que se disuelven 50,60 gramos de sulfato de hierro(II) hidratado en agua destilada para preparar 500,00 cm<sup>3</sup> de disolución, de los que 20,00 cm<sup>3</sup> reaccionan completamente con 24,00 cm<sup>3</sup> de disolución de dicromato(VI) de potasio de 0,100 mol dm<sup>-3</sup>. Utiliza estos datos para determinar el valor de x y, por tanto, la fórmula del sulfato de hierro (II) hidratado.

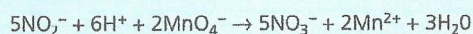


**55** El manganato(VII) de potasio, KMnO<sub>4</sub>, oxida el yoduro de potasio, KI, en yodo, I<sub>2</sub>. Se valora el yodo liberado con tiosulfato sódico acuoso, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



El yodo producido a partir de 25,00 cm<sup>3</sup> de disolución de manganato(VII) de potasio requiere 26,4 cm<sup>3</sup> de disolución de tiosulfato sódico 0,500 mol dm<sup>-3</sup> para reaccionar por completo. Calcula la concentración de la disolución de manganato(VII) de potasio.

**56** El nitrito de sodio, NaNO<sub>2</sub>, se utiliza como conservante para productos cárnicos como las salchichas de Fráncfort. En una disolución ácida, los iones nitrito se convierten en ácido nitroso, HNO<sub>2</sub>, que reacciona con el ion manganato(VII). Se disuelve 1,00 g de una muestra de sólido hidrosoluble que contiene NaNO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido y se valora con una disolución acuosa de KMnO<sub>4</sub> de 0,0100 mol dm<sup>-3</sup>. En la reacción, el NO<sub>2</sub><sup>-</sup> se oxida en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y para la valoración se requieren 12,15 cm<sup>3</sup> de la disolución de KMnO<sub>4</sub>. Calcula el porcentaje de masa de NaNO<sub>2</sub> en 1,00 g de muestra.

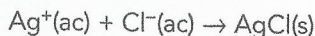




## Valoraciones de precipitación

En un tipo muy frecuente de valoración de precipitación se emplea nitrato de plata para determinar la concentración de iones cloruro. Se añade una disolución de nitrato de plata a una disolución de cloruro en presencia de cromato(VI) de potasio, que actúa como «indicador».

La ecuación iónica neta para la valoración de nitrato de plata es:



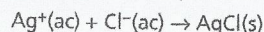
Si la disolución cloruro es ácida, se añade carbonato en polvo para neutralizar el ácido. Las valoraciones de nitrato de plata se emplean, entre otras cosas, para la determinación de las fórmulas de los cloruros.

### Ejemplo resuelto

Se disuelven 0,010 mol de un cloruro iónico en agua y se observa que reaccionan completamente con 20,00 cm<sup>3</sup> de una disolución de nitrato de plata de 1,00 mol dm<sup>-3</sup>. Determina la fórmula utilizando la letra *M* para representar el metal.

Cantidad de nitrato de plata =  $\frac{20}{1000} \text{ dm}^3 \times 1,00 \text{ mol dm}^{-3} = 0,020 \text{ mol}$  de iones plata

Estos moles de iones plata reaccionan con iones cloruro según la relación molar 1 : 1.



Esto significa que 0,010 mol de cloruro contienen 0,020 mol de cloro, Cl. Por tanto, la fórmula es  $\text{MCl}_2$ .

## Selección de preguntas de examen

### Prueba 1 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- 1 ¿Cuál es el número total de átomos de oxígeno en 0,200 mol de glucosa  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ?

A 1,20                      C  $1,20 \times 10^{23}$   
B 6,00                      D  $7,22 \times 10^{23}$

- 2 ¿Cuál de estas muestras tiene mayor masa?

A 1,0 mol de  $\text{N}_2\text{H}_4$       C 3,0 mol de  $\text{NH}_3$   
B 2,0 mol de  $\text{N}_2$         D 25,0 mol de  $\text{H}_2$

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2013, P1

- 3 ¿Cuál de las muestras siguientes contiene el menor número de átomos?

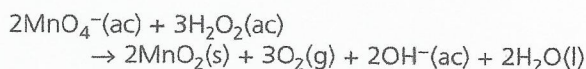
A 1 g  $\text{H}_2$                       C 1 g  $\text{S}_2$   
B 1 g  $\text{O}_2$                       D 1 g  $\text{Br}_2$

- 4 ¿Cuáles de estos cambios de estado son procesos endotérmicos?

I congelación      III sublimación  
II ebullición

A Solo el I y el II      C Solo el II y el III  
B Solo el I y el III      D I, II y III

- 5 El peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , reacciona con los iones manganato,  $\text{MnO}_4^-$ , en disolución básica según la ecuación:



¿Cuántos moles de peróxido de hidrógeno se necesitan para obtener ocho moles de agua?

A uno                      C tres  
B dos                      D doce

- 6 ¿Cuáles son los coeficientes de  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  cuando se ajusta la siguiente ecuación utilizando los números enteros menores posibles?



	Coeficiente de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$	Coeficiente de $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$
A	1	2
B	2	3
C	3	1
D	3	2

Prueba 1 Nivel medio, mayo 2013, P3

- 7 Un determinado compuesto tiene una masa molecular de 56 g mol<sup>-1</sup>. ¿Cuál de las fórmulas siguientes no puede ser una fórmula empírica de este compuesto?

A  $\text{BH}_3$                       C  $\text{MgN}_2\text{H}_4$   
B  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$                       D  $\text{HCl}$

- 8 ¿Cuál de las fórmulas siguientes es una fórmula empírica?

A  $\text{N}_2\text{F}_2$                       C  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$   
B  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$                       D  $\text{C}_2\text{N}_2$

- 9 ¿Qué masa en g de dióxido de carbono,  $\text{CO}_2(\text{g})$ , se produce cuando 5,0 g de carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ , reaccionan completamente con ácido clorhídrico,  $\text{HCl}(\text{ac})$ ?

A 0,050                      C 4,4  
B 2,2                      D 5,0

Prueba 1 Nivel superior, mayo 2013, P2

- 10 ¿Cuál de las ecuaciones siguientes **no** está ajustada correctamente?

A  $\text{Ca}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$   
B  $\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$   
C  $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + \text{Ag}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{Ag}(\text{s})$   
D  $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 2\text{Cl}^-(\text{ac})$



### 1 Relaciones estequiométricas

- | Temperatura | Presión |
|-------------|---------|
| A Baja      | Baja    |
| B Alta      | Baja    |
| C Alta      | Alta    |
| D Baja      | Alta    |



- 26 Se calienta una muestra de gas argón contenida en un recipiente hermético de volumen fijado desde 50 hasta 250 °C. ¿Cuál de estas cantidades permanece constante?
- A la velocidad media de los átomos
  - B la presión del gas
  - C la energía cinética media de los átomos
  - D la densidad del argón

### Hoja 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- 1 Se queman 10 cm<sup>3</sup> de eteno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, en 40 cm<sup>3</sup> de oxígeno, produciendo dióxido de carbono y agua líquida. Sobra algo de oxígeno.

- a Escribe la ecuación para la combustión completa del eteno. [2]
- b Calcula los volúmenes de dióxido de carbono y de oxígeno sobrantes. [2]

- 2 a Escribe una ecuación para la formación de ioduro de cinc a partir de cinc y yodo. [1]

- b Se produce la reacción de 100,0 g de cinc con 100,0 g de yodo, obteniéndose yoduro de cinc. Calcula la cantidad (en moles) de cinc y de yodo y determina, en consecuencia, qué reactivo se encuentra en exceso. [3]

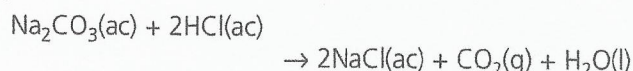
- c Calcula la masa de yoduro de cinc que se obtendrá. [1]

*Prueba 2 Nivel superior, mayo 2004, P3*

- 3 Un globo, que puede contener un máximo de 1000 cm<sup>3</sup> de nitrógeno antes de arder, contiene 955 cm<sup>3</sup> de nitrógeno a 5 °C.

- a Si la temperatura se eleva hasta 30 °C, ¿ardará el globo? [3]
- b Utiliza la teoría cinética para explicar qué les ocurre a las moléculas de nitrógeno del interior del globo cuando la temperatura se eleva hasta 30 °C. [2]

- 4 La fórmula del carbonato de sodio hidratado es Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. Se lleva a cabo un experimento para determinar n, la cantidad de agua de cristalización. Se disuelve una muestra de 50,00 gramos de carbonato de sodio hidratado en 250 cm<sup>3</sup> de agua y 20 cm<sup>3</sup> de esta disolución reaccionan completamente con 13,95 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico de 2,00 mol dm<sup>-3</sup>.



- a Calcula la cantidad de ácido clorhídrico que ha reaccionado. [1]
- b Calcula la cantidad de carbonato de sodio en los 20 cm<sup>3</sup> de la disolución empleada en la reacción. [1]
- c Calcula la concentración de carbonato de sodio en la muestra. [1]
- d Calcula la masa molar del carbonato de sodio hidratado. [1]
- e Calcula el valor de n. [2]

- 5 a Los iones acuosos XO<sub>4</sub><sup>3-</sup> forman un precipitado con los iones de plata acuosos. Escribe una ecuación ajustada para la reacción en la que se incluyan símbolos de estado. [1]

- b Cuando se añaden 41,18 cm<sup>3</sup> de una disolución de iones de plata acuosos con una concentración de 0,2040 mol dm<sup>-3</sup> a una disolución de iones, se forman 1,172 g de precipitado.

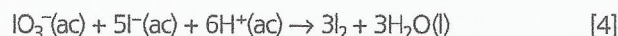
- i Calcula la cantidad (en moles) de iones Ag<sup>+</sup> empleados en la reacción. [1]
- ii Calcula la cantidad (en moles) de precipitado formado. [1]
- iii Calcula la masa molar del precipitado. [2]
- iv Determina la masa atómica relativa de X e identifica el elemento. [2]

*Prueba 2 Nivel superior, noviembre 2003, P2*

- 6 Se añaden 11 mg de ácido sulfúrico a 2 kg de agua. Determina la concentración de ácido sulfúrico en ppm. [2]

- 7 Se disuelve una muestra de 0,6125 g de yodato(V) de potasio, KIO<sub>3</sub>, en agua destilada en un matraz de aforación hasta alcanzar 250,00 cm<sup>3</sup>. Se añaden 25,00 cm<sup>3</sup> de la disolución a una disolución de yoduro de potasio en exceso de ácido. Para la valoración del yodo formado se necesitan 24,50 cm<sup>3</sup> de disolución de tiosulfato de sodio.

Determina la concentración de la disolución de tiosulfato de sodio.





## IDEAS FUNDAMENTALES

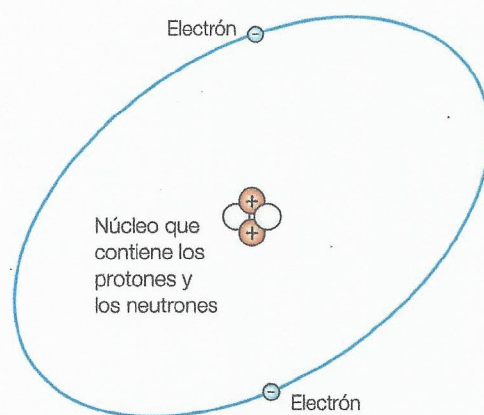
- La masa de un átomo se encuentra concentrada en su núcleo, diminuto y cargado positivamente.
- La configuración electrónica de un átomo se puede deducir a partir de su número atómico.

## 2.1 El átomo nuclear

*La masa de un átomo se encuentra concentrada en su núcleo, diminuto y cargado positivamente*

## ■ Estructura atómica

Los átomos están constituidos por tres **partículas subatómicas**: **protones**, **neutrones** y **electrones**. En todos los átomos se pueden distinguir dos regiones: el **núcleo** y las **capas electrónicas**. El núcleo es una región de pequeño tamaño con una alta densidad de carga positiva, situado en el centro del átomo. El núcleo contiene protones y neutrones, a los que se denomina conjuntamente **nucleones** porque se encuentran en el interior del núcleo. Casi toda la masa de un átomo se debe a los protones y neutrones. Los electrones ocupan el espacio vacío que existe alrededor del núcleo y están distribuidos en capas. Cada capa puede contener un determinado número máximo de electrones. Este modelo simple de átomo se ilustra en la Figura 2.1.



■ Figura 2.1 Modelo simple del átomo de helio-4

## Naturaleza de la ciencia

## Cambios de paradigma – la teoría de la materia constituida por partículas subatómicas

El atomismo, la teoría que postula que la materia está constituida por átomos, tiene miles de años. Se basó en el razonamiento filosófico más que en la experimentación. Las primeras referencias al atomismo aparecen en la India en el siglo VI a.C. Las primeras referencias conocidas en el mundo occidental surgieron un siglo más tarde en la antigua Grecia, gracias a Leucipo y su alumno Demócrito.

En 1803, el químico británico John Dalton (1766-1844) desarrolló una teoría atómica para explicar por qué los elementos químicos reaccionan según proporciones simples en masa. Dalton propuso que cada elemento químico estaba constituido por átomos idénticos y que estos átomos se podían combinar entre sí para formar compuestos químicos. No se sabe con certeza si Dalton conocía las antiguas teorías sobre los átomos, pero su interés en estos últimos estuvo fuertemente influido por los experimentos con gases que llevó a cabo. Sin embargo, no comprobó la existencia de los átomos, sino que simplemente demostró que su teoría atómica era consistente con los datos experimentales.

Desafortunadamente, más tarde se demostró que algunos de los supuestos de Dalton eran incorrectos. Por ejemplo, su hipótesis de que la fórmula del agua era OH le llevó a obtener un valor calculado de 7 para la masa atómica relativa del oxígeno (mientras que a la masa atómica del hidrógeno se le asignaba un valor de 1). La distinción crucial entre átomos y moléculas, por ejemplo entre O y O<sub>2</sub>, no se llevó a cabo hasta 1811 y fue gracias a Avogadro (Capítulo 1), pero siguió siendo infructuosa hasta que fue clarificada por Cannizzaro en 1858. La teoría atómica de Dalton tuvo que ser modificada en el siglo XX, tras el descubrimiento de la radioactividad, los isótopos y las partículas subatómicas, aunque continúa siendo un modelo útil para la explicación de la composición química y los cambios químicos.

La teoría química de Dalton se utiliza a menudo como ejemplo de cambio de paradigma, o revolución en el «pensamiento científico». En el siglo XIX, el pensamiento científico dominante (apoyado por científicos muy influyentes, como Kelvin y Mach) no aceptaba la idea de los átomos de Dalton. No obstante, a medida que aumentaba el número de pruebas de la teoría de Dalton, cada vez más científicos se adherían a su teoría, de manera que se fue produciendo un cambio gradual de pensamiento en cuanto a los átomos y estos acabaron siendo aceptados. La aceptación de una nueva aproximación en la visión de un fenómeno se denomina «cambio de paradigma».



## Masas relativas y cargas relativas de protones, neutrones y electrones

Los protones tienen carga positiva y los neutrones no tienen carga eléctrica, por lo que son neutros. Ambas partículas poseen prácticamente la misma masa. Los electrones tienen carga negativa. Las cargas opuestas de los protones y los electrones mantienen unido al átomo. La masa de los electrones es muy pequeña en comparación con la de los protones y los neutrones. En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de las características de las partículas subatómicas.

**Tabla 2.1**  
Características de los  
protones, neutrones y  
electrones

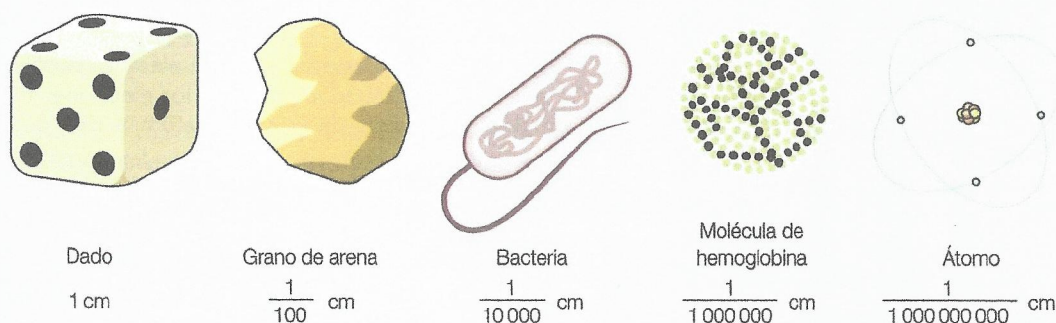
Partícula subatómica	Símbolo	Masa relativa	Carga relativa	Notación del núclido
Protón	p	1	+1	${}_1^1\text{p}$
Neutrón	n	1	0	${}_0^1\text{n}$
Electrón	e	$5 \times 10^{-4}$ (despreciable)	-1	${}_{-1}^0\text{e}$

La carga se mide con relación a la del protón; la masa se mide con relación a la del protón o la del neutrón (ya que ambos poseen prácticamente la misma masa). Los átomos son neutros desde el punto de vista eléctrico, ya que contienen el mismo número de protones que de electrones.

Los neutrones contribuyen a estabilizar el núcleo. Separan a los protones, con lo que se reduce la repulsión electrostática, además de atraerse entre sí y atraer a los protones (a través de la fuerza nuclear fuerte). Sin embargo, si el número de neutrones es excesivo o insuficiente, el núcleo es inestable y experimenta una desintegración radiactiva.

Los electrones son las partículas subatómicas más pequeñas y, a pesar de ello, controlan las propiedades químicas de los elementos químicos. Los diferentes elementos poseen a su vez diferentes propiedades químicas porque poseen distinto número de electrones y, por tanto, distintas distribuciones en sus capas electrónicas. Con la Figura 2.2 nos podemos hacer una idea de cuál es la escala de un átomo.

**Figura 2.2**  
Una serie de diagramas  
que ilustran el tamaño  
de los átomos



- 1 Con referencia al apartado de partículas elementales en la página 3 del *Apéndice de datos de Química IB*. Calcula la masa (en kilogramos) y la carga (en culombios) de un mol de electrones.
- 2 El radio de un átomo es de 0,1 nm y el radio del núcleo es de  $10^{-16}$  m. La fórmula del volumen de una esfera viene dada por la expresión  $\frac{4}{3}\pi r^3$ , donde  $r$  es el radio. Calcula el volumen del átomo y del núcleo y deduce cuál es el porcentaje de átomo ocupado por el núcleo.
- 3 Utiliza los datos que aparecen en el *Apéndice de datos de Química IB* para calcular cuántas veces es más pesado un átomo de hidrógeno con respecto a un electrón.

### Naturaleza de la ciencia

#### Relación entre las pruebas experimentales y el perfeccionamiento de la instrumentación y los cambios de paradigma: uso de las partículas alfa en el desarrollo del modelo nuclear propuesto por primera vez por Rutherford

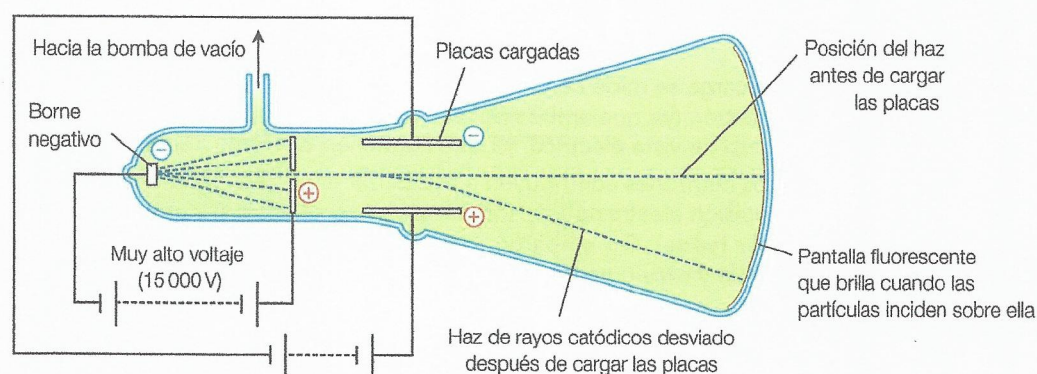
A principios del siglo XX los físicos comenzaron a encontrar pruebas experimentales de que los átomos estaban constituidos por partículas más pequeñas, denominadas partículas subatómicas. En 1895 Sir William Crookes llevó a cabo diversos experimentos sobre la descarga y la conducción de la electricidad a través de muestras de gases a baja presión, descubriendo que el cátodo (el electrodo negativo) emitía un haz de rayos (ondas), a los que denominó rayos catódicos. Crookes demostró sin lugar a duda que los rayos catódicos se comportan como un chorro de partículas cargadas negativamente.



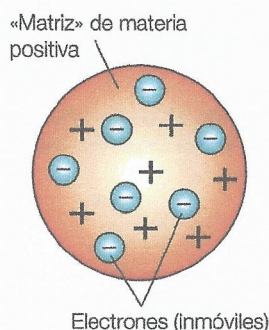


■ **Figura 2.3**  
Sir John Joseph Thomson

J.J. Thomson (Figura 2.3) determinó experimentalmente el cociente entre la carga y la masa de las partículas del haz a partir de la observación de su trayectoria bajo la influencia de campos magnéticos y eléctricos (Figura 2.4), y encontró que era más de 1 000 veces menor que la correspondiente al ion hidrógeno ( $H^+$ ). Gracias a experimentos posteriores, Thomson demostró que el átomo de hidrógeno poseía un único electrón. A partir de las medidas experimentales calculó que el cociente entre la carga y la masa,  $e/m$ , era  $-1,76 \times 10^{11} \text{ C Kg}^{-1}$ . El culombio (C) es la unidad de carga del SI. Dado que obtuvo el mismo valor del cociente con independencia de la naturaleza del gas y de su presión, concluyó que aquellas partículas cargadas negativamente estaban presentes en todos los átomos. Estas partículas se denominaron electrones y se les otorgó el papel de portadores de carga en una corriente eléctrica. El montaje experimental que ideó Thomson para determinar el valor del cociente entre la carga y la masa del electrón condujo al desarrollo del espectrómetro de masas. Este instrumento separa los iones positivos gaseosos en función del valor de  $e/m$ . El desarrollo del espectrómetro de masas permitió el descubrimiento de los isótopos.



■ **Figura 2.4** Desvío de los rayos catódicos bajo la acción de un campo eléctrico

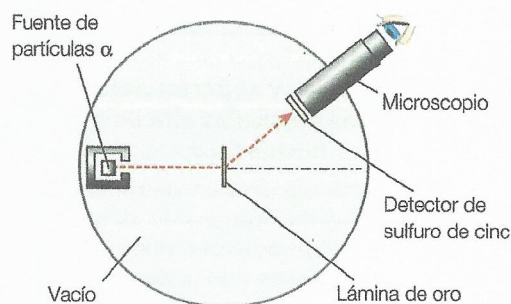


■ **Figura 2.5**  
Modelo del «*puddín de pasas*» de Thomson para la estructura interna del átomo

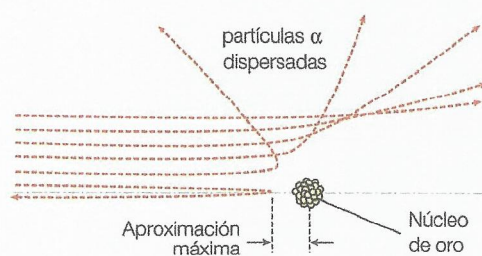
En 1904 J.J. Thomson (premio Nobel de Física en 1906) intentó explicar las pruebas experimentales mediante la hipótesis de que los átomos estaban constituidos por partículas cargadas. Describió el átomo como una esfera con carga eléctrica positiva y masa distribuida uniformemente, y en la que se encontraban incrustados los electrones negativos. A este modelo se le denominó informalmente modelo de estructura atómica del «*puddín de pasas*» (Figura 2.5).

Si este modelo atómico fuera correcto, una fina lámina metálica actuaría como una película de carga eléctrica positiva que contiene electrones y, por tanto, un haz de partículas alfa disparado sobre ella debería atravesarla sin desviarse. Las partículas alfa son partículas cargadas positivamente y constituidas por dos protones y dos neutrones. En 1909 Ernest Rutherford y sus dos estudiantes, Geiger y Marsden, pusieron a prueba esta predicción (Figura 2.6). Se hizo girar un detector de sulfuro de cinc (espintariscopio) alrededor de la lámina de oro con el objetivo de determinar las direcciones en las que viajaban las partículas alfa tras incidir sobre la lámina.

Encontraron que, tal como habían predicho, las partículas alfa penetraban fácilmente en la fina lámina de oro. Sin embargo, observaron, para su sorpresa, que una pequeña fracción de partículas (alrededor de 1 de cada 8 000) eran desviadas con ángulos grandes. Rutherford concluyó que la masa y la carga positiva debían estar concentradas en una pequeña región del átomo, denominada núcleo. Su interpretación gráfica de los resultados se representa en la Figura 2.7. Estos resultados se veían corroborados por los cálculos teóricos obtenidos a partir de



■ **Figura 2.6** Experimento de dispersión de partículas alfa



■ **Figura 2.7** Posibles trayectorias de las partículas alfa a partir del experimento de la lámina de oro de Rutherford



la física clásica y que predecían resultados de dispersión prácticamente idénticos a los observados. Rutherford calculó valores aproximados de los radios del átomo de oro y de su núcleo.

El modelo de Thomson podía explicar la neutralidad eléctrica del átomo, pero no cuadraba con la dispersión de las partículas alfa por parte de láminas finas de metal que había observado Rutherford. El modelo nuclear de Rutherford suponía otro cambio de paradigma («revolución científica») en las ideas sobre la estructura atómica y, en consecuencia, el modelo de Thomson fue abandonado.

El modelo clásico de átomo nuclear fue propuesto por Rutherford en 1909 (véase la Figura 2.1). Los protones (de gran tamaño y cargados positivamente) están situados en el núcleo y los electrones (mucho más ligeros y cargados negativamente) están situados en niveles energéticos denominados capas. Los electrones ocupan este espacio gracias a la repulsión que experimentan con los electrones de los átomos vecinos. Cuando un átomo se acerca mucho, sus electrones experimentan una intensa repulsión.

Rutherford fue galardonado con el premio Nobel de Química en 1908. Se le atribuye la famosa frase: «Fue la cosa más increíble que jamás me había sucedido. Fue casi tan increíble como disparar un obús de 30 cm de diámetro sobre un papel de fumar y esperar que rebotara y te alcanzara».

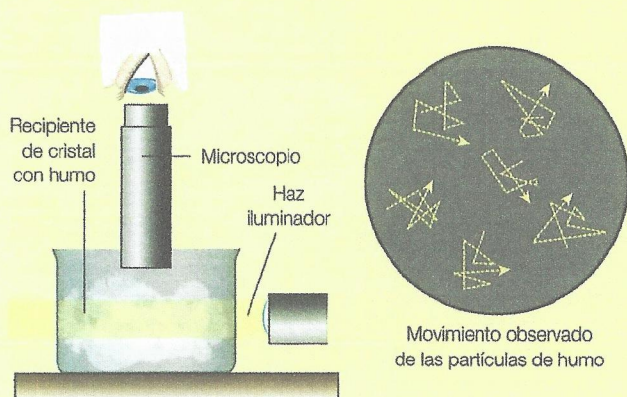
Debemos remarcar que el trabajo de Rutherford fue posible gracias al perfeccionamiento de la instrumentación. El espintariscopio es un instrumento simple que permite visualizar las partículas alfa de forma individual mediante los centelleos («fogonazos de luz») que producen cuando inciden sobre una pantalla fosforescente. La primera demostración experimental de este aparato fue llevada a cabo por William Crookes en 1903, aunque en 1908 su funcionamiento fue perfeccionado por Erich Regener, quien diseñó un método para contar el número de centelleos mediante su observación a través de un microscopio. Este método de conteo permitió a Rutherford y a Geiger esclarecer la naturaleza de las partículas alfa (núcleos de helio) y fue también el método que utilizaron para la medición de la dispersión de las partículas alfa por parte de una fina lámina de oro y que condujo en 1909 al descubrimiento del núcleo atómico.

### Enlace con la teoría del conocimiento

*Ninguna partícula subatómica se puede (o se podrá) observar directamente. ¿Qué vías de conocimiento utilizamos para interpretar las pruebas indirectas, obtenidas gracias al uso de la tecnología? ¿Creemos en su existencia o la conocemos?*

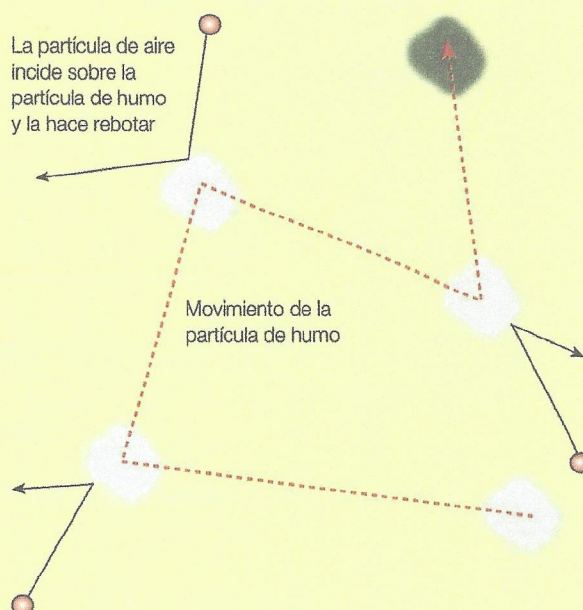
La teoría cinética de los gases (Capítulo 1) proporciona incuestionables pruebas indirectas de la existencia de los átomos y las moléculas. Esta teoría propone que los gases están constituidos por muchos millones de átomos o moléculas que se desplazan rápidamente según un movimiento aleatorio. No obstante, la existencia de los átomos fue cuestionada por numerosos científicos importantes hasta 1900. En 1905 Einstein proporcionó una explicación matemática muy convincente del movimiento browniano, que es el movimiento aleatorio que siguen los granos de polen o las partículas de humo visibles a través de un microscopio óptico (Figura 2.8).

Einstein explicó este fenómeno recurriendo a su bombardeo constante por parte de moléculas de gas (Figura 2.9).



■ **Figura 2.8** Observación del movimiento browniano en el humo de cigarrillo

Los átomos y las moléculas son demasiado pequeños para ser observados con un microscopio óptico, pero hoy en día se pueden visualizar directamente como puntos borrosos mediante un microscopio de efecto túnel. Este instrumento emplea una fina sonda que contiene una punta de tungsteno que barre una superficie sólida. Se aplica una pequeña diferencia de potencial entre la sonda y la superficie y se registran las diminutas variaciones en la intensidad de corriente que tienen lugar cuando la superficie deja de ser uniforme.



■ **Figura 2.9** Explicación molecular del movimiento browniano





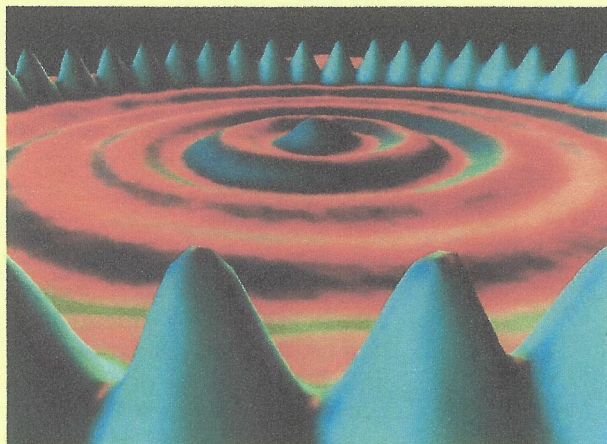
■ **Figura 2.10**  
*John Dalton*

A continuación un ordenador genera un plano acotado de la superficie que permite detectar el contorno de los átomos individuales. Los átomos se parecen a las esferas macizas propuestas por Dalton (Figura 2.10), aunque, en realidad, las imágenes obtenidas con el microscopio de efecto túnel muestran los electrones. El efecto borroso se debe a que los electrones se desplazan en forma de «nube» y no se encuentran en niveles de energía fijos u órbitas. Las anteriores generaciones de químicos creían en los átomos, pero el microscopio de efecto túnel ofrece pruebas experimentales de su existencia.

Todas las partículas subatómicas son más pequeñas que la longitud de onda de la luz visible y, por tanto, no se pueden observar directamente (mediante la percepción sensorial) con un microscopio óptico (aunque un microscopio óptico sofisticado puede procesar las imágenes antes de su visualización en pantalla).

No existe un «microscopio atómico» que permita a los científicos mirar en el interior de los átomos. La comprensión de la estructura del átomo se ha ido construyendo y perfeccionando poco a poco a través de una serie de experimentos en los que se ha utilizado la razón como vía de conocimiento. Los experimentos clave fueron el descubrimiento de los rayos catódicos (electrones) por parte de Thomson, el experimento de dispersión de partículas alfa (modelo nuclear del átomo) por parte de Rutherford y el descubrimiento de que los electrones podían experimentar difracción (naturaleza dual de la materia de de Broglie) por parte de Davisson y Germer.

Sin embargo, los electrones no tienen por qué ser observados en forma de partículas. El corral cuántico (Figura 2.11) muestra que los electrones se pueden desplazar a través de una superficie de cobre pero están atrapados por un anillo de átomos de hierro que se coloca en su sitio (a baja temperatura) mediante un microscopio de efecto túnel (Capítulo 12). Los electrones se comportan como ondas estacionarias y se observan en forma de «rizos». La consistencia entre los resultados experimentales y las predicciones basadas en estos modelos es lo que constituye una prueba científica.



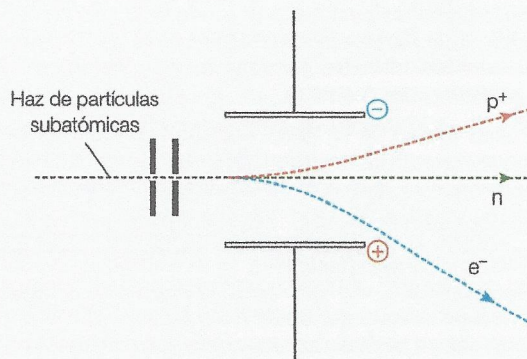
■ **Figura 2.11** Corral cuántico

### Perspectivas adicionales

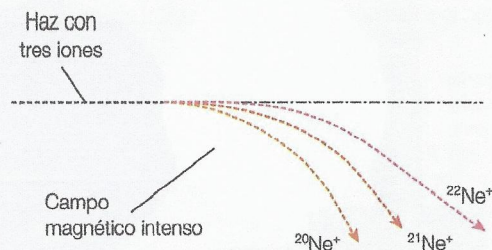
### Desvío de partículas subatómicas

Las partículas cargadas en movimiento, como los protones, los electrones (rayos catódicos) y los iones, son desviadas por los campos eléctricos y magnéticos en un tubo en el que se ha hecho el vacío. Estos desvíos se representan en la Figura 2.12. Los desvíos de los iones positivos bajo la acción de un campo magnético constituyen una característica fundamental de los espectrómetros de masas utilizados en el estudio de los átomos.

Las trayectorias de las partículas subatómicas y los iones que entran en un campo magnético experimentan un desvío de la línea recta y describen un arco de círculo cuyo radio depende del cociente entre su masa y su carga ( $m/z$ ). Los iones cargados positivamente con una menor proporción masa-carga serán más desviados que los que tienen una proporción mayor. Por ejemplo, el ion más ligero  $^{20}\text{Ne}^+$  se desvía más que el ion más pesado  $^{21}\text{Ne}^+$ , que a su vez se desvía más que el ion todavía más pesado  $^{22}\text{Ne}^+$  (Figura 2.13). Se trata de una reflexión de proporción masa-carga creciente. Estos tres iones derivan de tres isótopos del neón.



■ **Figura 2.12** Comportamiento de los protones, los neutrones y los electrones bajo la acción de un campo eléctrico



■ **Figura 2.13** Desvío de iones positivos de carga unidad en un espectrómetro de masas



### Enlace con la teoría del conocimiento

Richard Feynman: «Si se fuera a destruir todo el conocimiento científico y solo pudiera pasar una frase a la siguiente generación, creo que la frase sería: "Todas las cosas están compuestas por átomos"». Los modelos y las teorías creadas por los científicos, ¿son descripciones exactas del mundo natural o son ante todo interpretaciones útiles para la predicción, la descripción y el control del mundo natural?

El modelo es una de las construcciones mentales que se utilizan con más frecuencia en química y en la ciencia en general. Un modelo científico es una manera simple de describir, explicar y predecir unos resultados científicos. Los modelos pueden consistir en descripciones matemáticas simples, como por ejemplo las diversas leyes de los gases (Capítulo 1) o el modelo de la función de onda de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, o bien pueden ser enteramente no matemáticos, como por ejemplo el modelo electrostático simple para un átomo de hidrógeno con un único electrón describiendo una órbita alrededor de un único protón (aunque Bohr desarrolló este modelo hasta dar lugar a un modelo cuantitativo basado en la física clásica).

Se sabe que muchos modelos químicos son incorrectos, como por ejemplo la teoría del enlace de Lewis, o bien representan una descripción incompleta de los fenómenos químicos, como ocurre por ejemplo con la regla del octeto (Capítulo 4). Cuando se trata de enseñar química suele ser preferible utilizar modelos de enlace simples y aproximados que proporcionan predicciones correctas para la mayoría de los casos, que utilizar modelos más exactos pero más complejos, como puede ser el modelo de mecánica cuántica (Capítulo 12), que se basa en las propiedades ondulatorias del electrón.

La luz se comporta de un modo que es difícil de comprender, de manera que se emplean modelos físicos que nos ofrecen una visión de conjunto que nos ayuda a entender qué es lo que sucede. Decimos que la luz se comporta como una onda en algunas situaciones y como una partícula en otras. En realidad la luz no es ni una onda ni una partícula, pero estos modelos nos ayudan a comprender por qué la luz se comporta de un modo determinado.

Los modelos son muy importantes cuando se trata del estudio de átomos, dado que estos no pueden ser observados por el ojo humano porque su tamaño es menor que la longitud de onda de la luz visible. Los modelos físicos deben ser útiles, deben ayudar a explicar los fenómenos y deben ser capaces de predecir patrones posteriores de conducta. Los experimentos deben buscar la comprobación de estos patrones de manera que, si se consigue, podemos afirmar que el modelo es útil.

- 4 Investiga y explica cómo se emplean las funciones de densidad de probabilidad para describir el comportamiento de los electrones en los orbitales atómicos. Una función de distribución de probabilidad es cualquier función cuya integral a lo largo de un intervalo corresponde a la probabilidad de que una variable aleatoria presente un valor en ese intervalo. Utiliza diagramas para ilustrar tu respuesta.

La curva de distribución de Maxwell-Boltzmann es una función de densidad de probabilidad. Enuncia cuáles son los supuestos que subyacen en la curva de distribución de Maxwell-Boltzmann y explica por qué es una función de probabilidad.

## ■ Número másico, número atómico e isótopos

El **número atómico** (símbolo  $Z$ ) es el número de protones que hay en el núcleo. El número atómico es el mismo para todos los átomos de un mismo elemento y dos elementos distintos no pueden tener el mismo número atómico.

Los neutrones y los protones tienen una masa casi idéntica, pero los electrones apenas tienen masa, de modo que la masa de un átomo depende del número de protones y neutrones que hay en su núcleo. El número total de protones y neutrones se denomina **número másico** (símbolo  $A$ ).

Los **núclidos** de un elemento químico se describen mediante la notación  ${}^A_ZX$ , donde  $X$  representa el símbolo del elemento químico,  $Z$  representa el número atómico y  $A$  representa el número másico. Por ejemplo:

Número másico ( $A$ )  $\rightarrow 27$  Al  
Número atómico ( $Z$ )  $\rightarrow 13$

El número de neutrones de un átomo se puede determinar a partir de la siguiente relación:

$$\text{número de neutrones} = \text{número másico (A)} - \text{número atómico (Z)}$$

Por tanto, en el ejemplo anterior, un átomo de aluminio-27 contiene 13 protones, 13 electrones y 14 neutrones ( $27 - 13$ ).

No todos los átomos de una muestra de origen natural de un elemento químico son idénticos. Los átomos del mismo elemento que poseen distintos números másicos se denominan **isótopos**. Como en realidad corresponden al mismo elemento, tendrán el mismo número atómico aunque tengan distinto número de neutrones. Como ejemplos de isótopos podemos citar el carbono-12,  ${}^{12}_6\text{C}$ , y el carbono-13,  ${}^{13}_6\text{C}$ .



La notación para un núclido específico se puede escribir siempre que conozcamos el número másico y el número atómico. Por ejemplo, la notación para un átomo de sodio con número másico 23 se escribe de la manera siguiente:



Los elementos químicos (nombres y símbolos) y sus números atómicos figuran listados en las páginas 4 y 5 del *Apéndice de datos de Química IB*.

Decimos que un elemento forma un **ion** cuando al átomo correspondiente se le añaden o se le quitan electrones. Cuando se le quitan electrones se forma un ion positivo y cuando se le añaden se forma un ion negativo. Por tanto, en un ion el número de protones y neutrones es el mismo que en el átomo, mientras que únicamente cambia el número de electrones. El número de protones, neutrones y electrones de un átomo o de un ion se puede calcular, por tanto, a partir del número másico, el número atómico y la carga, tal como se muestra en los ejemplos siguientes.

Ejemplos resueltos

Deduce el número de electrones, protones y neutrones del  $^{31}_{15}\text{P}^{3-}$ .

El subíndice que aparece en la notación del núclido es el número atómico. Así, un átomo de fósforo contiene 15 protones y, en consecuencia, 15 electrones. Sin embargo, como el ion posee una carga neta de  $-3$ , contiene 18 ( $15 + 3$ ) electrones. La diferencia entre el superíndice (número másico) y el subíndice (número atómico) es igual al número de neutrones, que en este ejemplo concreto es 16 ( $31 - 15$ ).

Deduce el número de electrones del  $^{24}_{12}\text{Mg}^{2+}$ .

Como el número atómico del magnesio es 12, un átomo de magnesio contiene 12 electrones. Sin embargo, como el ion posee una carga neta de  $+2$ , contiene 10 ( $12 - 2$ ) electrones. La diferencia entre el superíndice (número másico) y el subíndice (número atómico) es igual al número de neutrones, que en este ejemplo concreto es 12 ( $24 - 12$ ).

Calcula el número total de electrones contenido en cuatro moles de átomos de berilio.

El número atómico del berilio es 4, por tanto cada átomo de berilio contiene 4 protones y 4 electrones. El número total de electrones contenido en cuatro moles de átomos de berilio es en consecuencia

$$4 \times 4 \text{ mol} \times 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 9,6 \times 10^{24}$$

Un error muy frecuente es el debido a una mala lectura de la pregunta, que lleva a dar como respuesta 16, que corresponde al número total de electrones en cuatro átomos de berilio.



Uso del símbolo nuclear  $^A_ZX$  para deducir el número de protones, neutrones y electrones de los átomos e iones

Deduce el número de protones, neutrones y electrones presentes en las siguientes especies atómicas de azufre:  $^{32}_{16}\text{S}$ ,  $^{33}_{16}\text{S}$  y  $^{36}_{16}\text{S}^{2-}$ .

Los subíndices corresponden al número atómico, es decir, el número de protones. Los superíndices corresponden al número másico o número de nucleones, es decir, el número de protones y neutrones. Las diferencias entre los superíndices y los subíndices corresponden al número de neutrones.

Especie	Número de protones	Número de neutrones	Número de electrones
$^{32}_{16}\text{S}$	16	16	16
$^{33}_{16}\text{S}$	16	17	16
$^{36}_{16}\text{S}^{2-}$	16	20	18



En la Tabla 2.2 se proporcionan más ejemplos de núclidos comunes con sus correspondientes símbolos, además del número de partículas subatómicas.

■ Tabla 2.2  
Algunos núclidos

Nombre del ion o del átomo	Símbolo de la partícula	Número de protones	Número de neutrones	Número de electrones
Átomo de berilio	${}^9_4\text{Be}$	4	5	4
Átomo de oxígeno	${}^{16}_8\text{O}$	8	8	8
Átomo de neón	${}^{20}_{10}\text{Ne}$	10	10	10
Átomo de flúor	${}^{19}_9\text{F}$	9	10	9
Átomo de oxígeno	${}^{18}_8\text{O}$	8	10	8
Ion magnesio	${}^{24}_{12}\text{Mg}^{2+}$	12	12	10
Ion cloruro	${}^{37}_{17}\text{Cl}^{-}$	17	20	18
Ion aluminio	${}^{27}_{13}\text{Al}^{3+}$	13	14	10
Ion calcio	${}^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$	20	20	18

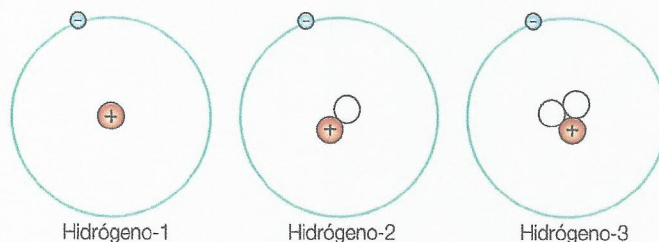
- 5 Deduce el número de protones, neutrones y electrones de las siguientes especies de hidrógeno:  ${}^1_1\text{H}^{-}$ ,  ${}^3_1\text{H}^{+}$ ,  ${}^1_1\text{H}^{-}$  y  ${}^1_1\text{H}_2^{+}$

## ■ Propiedades de los isótopos

Muchos elementos existen en forma de mezcla de isótopos. En la Figura 2.14 se representan los isótopos del carbono, del cloro y del hidrógeno en forma de símbolos de núclidos. A todos los isótopos de un mismo elemento les corresponde el mismo símbolo y el mismo número atómico del elemento. En la Figura 2.15 se representan los tres isótopos del hidrógeno mediante diagramas de Bohr.

<b>Carbono:</b> Carbono-12 ( ${}^{12}_6\text{C}$ ) Carbono-13 ( ${}^{13}_6\text{C}$ )	<b>Cloro:</b> Cloro-35 ( ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ ) Cloro-37 ( ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ )	<b>Hidrógeno:</b> Hidrógeno-1 ( ${}^1_1\text{H}$ ) Hidrógeno-2 ( ${}^2_1\text{H}$ ) Hidrógeno-3 ( ${}^3_1\text{H}$ )
---	---	---

■ Figura 2.14 Isótopos estables del carbono, el cloro y el hidrógeno



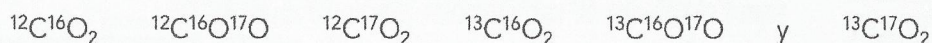
■ Figura 2.15 Los tres isótopos del hidrógeno: protio, deuterio y tritio

Los isótopos de un mismo elemento poseen idénticas propiedades químicas pero sus propiedades físicas son ligeramente distintas. Por ejemplo, el isótopo más ligero siempre se difundirá más rápidamente.

## Perspectivas adicionales

### Los isótopos en los compuestos

Los compuestos suelen existir en forma de mezcla de moléculas con distintas masas moleculares relativas. Por ejemplo, una muestra de carbono está compuesta por los isótopos carbono-12 y carbono-13. Una muestra de oxígeno está compuesta por los isótopos oxígeno-16 y oxígeno-17. Esto significa que existirán seis tipos de moléculas de dióxido de carbono:



### Enriquecimiento de isótopos

El uranio enriquecido es un tipo de uranio cuyo porcentaje de uranio-235 en la composición ha sido enriquecido mediante un proceso de separación isotópica. El enriquecimiento de uranio es una etapa crucial en la preparación de uranio destinado a la generación de electricidad en centrales nucleares, o bien destinado a armamento nuclear. La separación isotópica es un proceso muy dificultoso y que requiere una gran cantidad de energía. El uranio-235 y el uranio-238 poseen idénticas propiedades químicas y sus propiedades físicas difieren muy poco. Un átomo de uranio-235 es solo un 1,26% más ligero que un átomo de uranio-238, que conforma el 99,3% del uranio de origen natural. La primera técnica que se desarrolló para el enriquecimiento de uranio



fue la difusión gaseosa. Se hacía reaccionar uranio con flúor para obtener moléculas de hexafluoruro de uranio, UF<sub>6</sub>. A continuación se vaporizaba el hexafluoruro de uranio y las moléculas de gas eran forzadas a atravesar una serie de membranas semipermeables. La velocidad de difusión de un gas es proporcional a la raíz cuadrada de 1/M, donde M representa la masa molar. Por tanto, las moléculas más ligeras de UF<sub>6</sub>, que contienen U-235, se difunden más rápido que las que contienen U-238. En consecuencia, el frente del gas en difusión se encuentra enriquecido en <sup>235</sup>UF<sub>6</sub>. El proceso se repite muchas veces hasta que se obtiene una separación parcial. En el método preferido en la actualidad para la separación isotópica, mediante centrifugación, también se emplea UF<sub>6</sub>.

■ Radioactividad y uso de radioisótopos



■ **Figura 2.16**  
Contador Geiger-Müller  
(contador de radiación)

En 1896 el químico francés Henri Becquerel (1852-1908) descubrió que las sales de uranio emitían una radiación que atravesaba el papel que envolvía una placa fotográfica, produciéndose una exposición (es decir, volviéndola de color negro). Este fenómeno fue investigado por Pierre (1859-1906) y Marie Curie (1867-1934), que lo denominaron radioactividad. Henry Becquerel y el matrimonio Curie recibieron el premio Nobel de Física en 1903. Es posible que el fallecimiento de Marie Curie estuviera causado por una exposición prolongada a la radiación, ya que en aquella época se desconocían sus efectos perjudiciales y la mayor parte de su trabajo lo había llevado a cabo sin medidas de protección frente a la radiación. Su esposo falleció en 1906 en un trágico accidente en París, en el que fue atropellado por un carruaje. Marie Curie nació en Polonia, pero acabó convirtiéndose en ciudadana francesa. Los Curie descubrieron dos nuevos elementos, el radio y el polonio, este último denominado así en honor de la tierra natal de Marie, Polonia.

Varios elementos químicos contienen núclidos inestables. Los núcleos de estos elementos químicos se rompen espontáneamente emitiendo radiación ionizante (Tabla 2.3). Se dice que estos núclidos inestables son **radiactivos** y se denominan **radionúclidos**. Existen tres tipos distintos de radiación y sus propiedades se resumen en la Tabla 2.3. La radiación se puede detectar y medir con un detector Geiger-Müller (Figura 2.16).

Radiación	Carga relativa	Masa relativa	Naturaleza	Penetración	Desvío bajo la acción de un campo eléctrico
Partículas alfa	+2	4	2 protones y 2 neutrones (ion He <sup>2+</sup> )	Se detienen con unas pocas hojas de papel	Poco
Partículas beta	-1	$\frac{1}{1837}$	Electrón	Se detienen con unos pocos mm de plástico o de aluminio	Mucho
Rayos gamma	0	0	Radiación electromagnética de muy alta frecuencia	Se detienen con unos pocos cm de plomo	Ninguno

■ **Tabla 2.3** Resumen de las propiedades de las partículas alfa y beta y de los rayos gamma



■ **Figura 2.17**  
Las cuchillas quirúrgicas de acero inoxidable se esterilizan con radiación gamma

Cuando el núcleo de un radionúclido emite una partícula alfa o una partícula beta se forma un átomo de un nuevo elemento. Por ejemplo, tanto el carbono-14 como el yodo-131 experimentan una desintegración beta, que se puede describir mediante las siguientes ecuaciones nucleares:

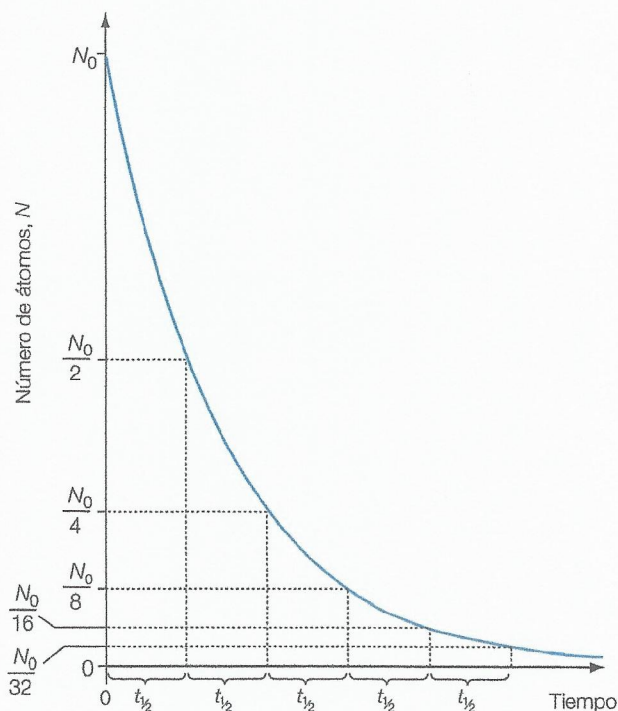


El cobalto-60 es otro emisor beta, pero el yodo-125 es un emisor gamma puro. Tanto el yodo-131 como el cobalto-60 son emisores gamma (Figura 2.17).

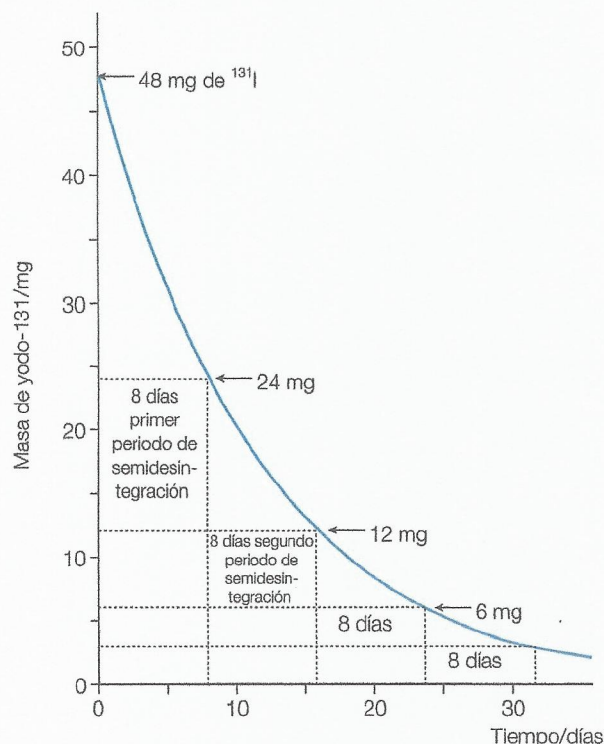
La velocidad a la que los núcleos experimentan una desintegración radiactiva varía según los elementos químicos. La desintegración radiactiva es un proceso exponencial (Figura 2.18). Las velocidades de desintegración radiactiva se comparan mediante el periodo de semidesintegración, que es el tiempo que tardan en desintegrarse la mitad de los núcleos radiactivos. Durante la desintegración alfa y la beta se forma un isótopo más estable.

Cada radionúclido tiene su propio periodo de semidesintegración, que además no se ve afectado ni por la temperatura ni por la presión. Por ejemplo, el periodo de semidesintegración del yodo-131 es de 8 días (Figura 2.19). Esto significa que al cabo de 8 días, el número de átomos radiactivos presentes es la mitad del que había 8 días antes.





■ **Figura 2.18** Curva que representa la semidesintegración radiactiva teórica



■ **Figura 2.19** Curva de semidesintegración del yodo-131

## ■ Aplicación: usos de los radioisótopos

### Usos médicos de la radioactividad

El primer uso que se dio a la radioactividad en medicina fue el uso del radio en el tratamiento del cáncer. La radiación ionizante procedente del radio (u otro radionúclido) se dirige al tumor (cáncer) y la energía que transporta se utiliza para matar las células cancerosas. También se han empleado fuentes de neutrones rápidos para tratar algunos tipos de cáncer. La radiación ionizante también mata tejido sano, por tanto es importante emplear haces estrechos y controlados. Otra técnica consiste en inyectar directamente un radionúclido en el interior del cuerpo con el objetivo de estudiar las reacciones bioquímicas que se producen o para concentrar el radionúclido en una determinada zona del cuerpo e irradiar el tejido canceroso.

Por ejemplo, el yodo es un elemento esencial para el organismo y se acumula en la glándula tiroidea, donde se utiliza para sintetizar la hormona tiroxina. La administración de yodo-131 radiactivo a los pacientes permite determinar si la glándula tiroidea funciona adecuadamente y si tiene un tumor. Este método se basa en el hecho de que los isótopos de un mismo elemento tienen las mismas propiedades químicas.

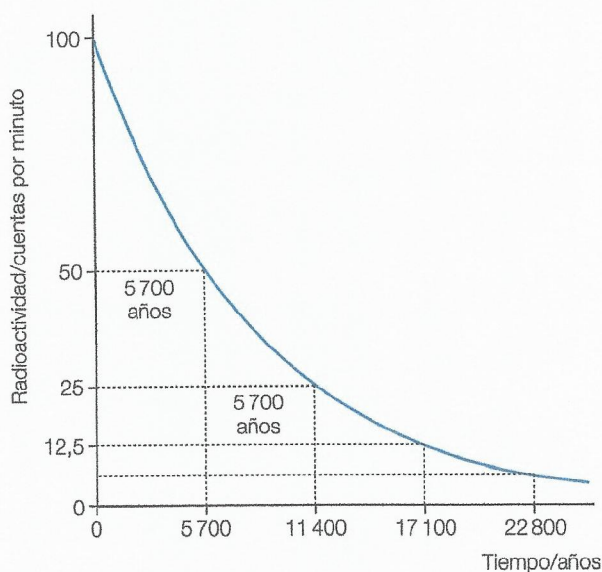
### Datación arqueológica

Los átomos de carbono-12 se encuentran en los organismos vivos en forma de compuestos orgánicos y en la atmósfera en forma de dióxido de carbono. Los rayos cósmicos procedentes del Sol pueden provocar la producción de átomos de carbono-14 en las capas superiores de la atmósfera. Si un neutrón a alta velocidad (procedente de los rayos cósmicos) con la suficiente energía cinética colisiona con un átomo de nitrógeno-14, se produce la siguiente reacción nuclear (conocida como transmutación natural):

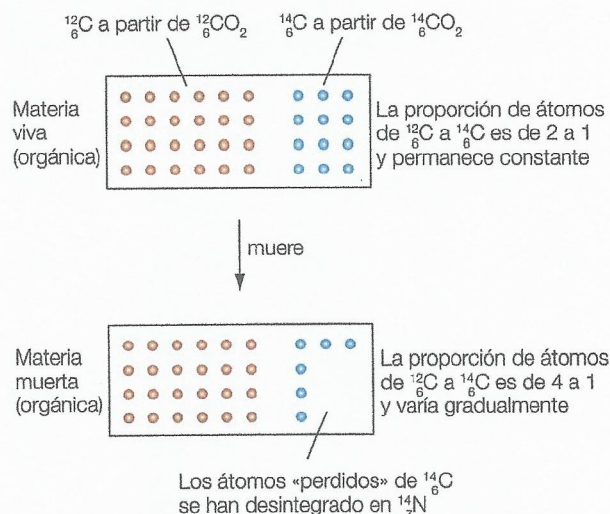


El periodo de semidesintegración del átomo de carbono-14 formado es de 5730 años (Figura 2.20). Si suponemos que la Tierra es bombardeada con rayos cósmicos a una velocidad constante, la velocidad de producción de carbono-14 será también constante. En consecuencia, la proporción entre átomos de carbono-12 y átomos de carbono-14 debería ser constante. Las plantas absorben dióxido de carbono y lo utilizan para sintetizar glucosa durante el proceso denominado fotosíntesis. Por tanto, los átomos de carbono-14 se incorporan primero a las plantas y después a los animales, incluyendo los seres humanos.



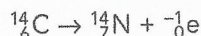


■ **Figura 2.20** Curva de desintegración radiactiva del carbono-14



■ **Figura 2.21** Ilustración del principio de la datación por carbono radiactivo (las proporciones de carbono-12 a carbono-14 se encuentran fuera de escala para mostrar la variación)

Sin embargo, cuando el organismo vivo muere ya no entran en él más átomos de carbono. La proporción de carbono-14 en la materia muerta comienza a disminuir como consecuencia de la desintegración beta de los átomos de carbono-14:



Si un científico mide las proporciones relativas de carbono-12 y carbono-14, cuanto menor es la cantidad de carbono-14 más tiempo hace que se detuvo el consumo de este radionúclido. La proporción de carbono-14 se puede utilizar para estimar la edad de la muestra y es la base para la datación por carbono radiactivo (Figura 2.21).

## Datación geológica: edad de la Tierra

Cuando el uranio-238 se desintegra experimenta una serie de 14 desintegraciones alfa y beta. Esta serie de etapas se conoce como serie de desintegración radiactiva del uranio. Se emite gas helio (debido a las ocho desintegraciones beta) y el producto final es plomo-206 estable. Por cada átomo de uranio-238 que se desintegra se produce un átomo de plomo-206 al final de la serie de desintegración.

Los periodos de semidesintegración de todos los isótopos de la serie de desintegración del uranio-238 son conocidos; por tanto, si podemos hacer el recuento del número de átomos de plomo de una muestra de uranio, es posible calcular durante cuánto tiempo ha experimentado desintegración el uranio-238 (suponiendo que el helio y el plomo no se han formado como producto de otros esquemas de desintegración).

Las rocas también se pueden datar mediante la comparación entre las cantidades de otros radionúclidos, por ejemplo el plomo-206 frente al plomo-204, el potasio-40 frente al argón-40 y el rubidio-87 frente al estroncio-87. Los métodos de datación isotópica permiten afirmar que las rocas más antiguas de la Tierra datan de hace  $3,7 \times 10^9$  años, lo que significa que la Tierra tiene por lo menos esa edad, ya que el método de datación isotópica solo puede funcionar desde el momento en que las rocas se solidificaron. Por ejemplo, los átomos de helio que se hubieran podido formar cuando las rocas todavía estaban en estado líquido se habrían evaporado en forma de gas. Las rocas de la Luna y de los meteoritos parecen datar de hace unos  $4,6 \times 10^9$  años.

## Experimentos con trazadores

Los isótopos pueden ser muy útiles en la investigación química y, a menudo, se emplean en los experimentos con trazadores, es decir, experimentos en los que el uso de un isótopo puede ayudar a trazar el curso de una reacción.

Por ejemplo, el cloruro de plomo(II),  $\text{PbCl}_2$ , es un sólido insoluble de color blanco, mientras que el nitrato de plomo(II),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , es fácilmente soluble en agua. El plomo de origen natural es una mezcla de los isótopos plomo-206, plomo-207 y plomo-208, todos ellos estables (en el sentido de desintegración) y no radiactivos. Sin embargo, el isótopo plomo-212 es radiactivo, es un emisor beta cuyo periodo de semidesintegración es de unas 11 horas.

Supongamos que el cloruro de plomo(II) se prepara a partir de plomo-212 radiactivo. El cloruro de plomo(II) ha sido marcado y podemos representar el plomo radiactivo marcado mediante una fórmula utilizando un asterisco:  $^*\text{PbCl}_2$ . Consideremos la situación en la que añadimos  $^*\text{PbCl}_2$  a una disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , la dejamos durante un número de horas hasta que alcanza el equilibrio y después separamos la disolución del sólido. La disolución se puede cristalizar y se puede recoger a continuación el nitrato de plomo(II). Los cristales son radiactivos porque parte del nitrato se encuentra en la forma  $^*\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . La explicación a este resultado se basa en que debemos darnos cuenta de que en realidad una sustancia «insoluble» no es 100% insoluble, sino que es ligeramente o parcialmente soluble. Parte de los iones de plomo(II) marcado deben haber abandonado la red cristalina de  $^*\text{PbCl}_2$  y se deben haber disueltos en el agua. Al final se han mezclado con los isótopos de plomo normales (no radiactivos). Al separar la disolución, parte del plomo radiactivo se ha quedado en la disolución y parte del plomo no radiactivo encontrado ha seguido su camino para formar parte del cloruro de plomo(II). Este tipo de reacción se denomina reacción de intercambio.

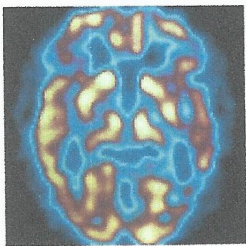


## Medicina nuclear

La medicina nuclear consiste en el empleo de materiales radiactivos en medicina, tanto para el diagnóstico como para el tratamiento (normalmente tratamientos contra el cáncer). El objetivo del tratamiento es ubicar el material radiactivo en las células cancerosas (malignas) para que sean eliminadas por la radiación ionizante. Las células sanas que rodean el tejido enfermo no deben ser eliminadas, por tanto se emplean radiaciones ionizantes de corto alcance (alfa y beta).

En el diagnóstico nuclear se emplean materiales radiactivos para estudiar el funcionamiento de los órganos humanos. Se trata de radiofármacos, que combinan un fármaco (una medicina) con un radionúclido. El fármaco utilizado depende del órgano que se vaya a estudiar, por ejemplo el yodo-131,  $^{131}\text{I}$ , se utiliza para estudiar la glándula tiroidea. El radionúclido permite a los médicos monitorizar el paso del radiofármaco a través de partes del cuerpo humano.

Es necesario que el radionúclido sea un emisor gamma (radiación ionizante de largo alcance), que se puede monitorizar desde el exterior del cuerpo del paciente. También debe tener un periodo de semidesintegración relativamente corto con el objetivo de limitar la dosis de radiación que recibe el paciente. El radionúclido que se usa más frecuentemente es el tecnecio-99m,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . La «m» indica que se trata de un isótopo metaestable, es decir, cuyo periodo de semidesintegración es considerablemente más largo que el de la mayoría de los isótopos que experimentan desintegración gamma.



■ **Figura 2.22**  
Un escáner cerebral obtenido con PET tras la ingesta de una bebida que contiene una sustancia radiactiva emisora beta

## Tomografía por emisión de positrones (TEP)

Determinados radionúclidos experimentan desintegración radiactiva mediante la emisión de positrones (electrones cargados positivamente, una forma de antimateria). Los isótopos emisores de positrones, como el oxígeno-15 y el carbono-11, se usan en el diagnóstico para marcar compuestos que se introducen en el interior del cuerpo humano, por lo general en forma de bebida. Se escogen compuestos que tienden a acumularse y concentrarse en determinadas partes del organismo. Los positrones colisionan con los electrones y se aniquilan entre sí, emitiéndose un par de rayos gamma. En el proceso de aniquilación las masas de una partícula y de una antipartícula se convierten en energía electromagnética.

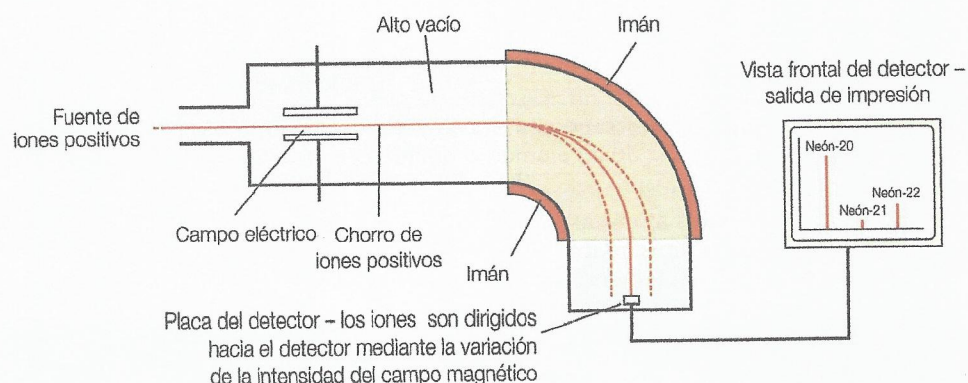
Alrededor del paciente se colocan detectores de fotones gamma cuya señal de salida se utiliza para construir imágenes en «tiempo real» coloreadas artificialmente (Figura 2.22). Esta técnica se denomina tomografía por emisión de positrones (PET, por sus siglas en inglés) y es especialmente útil para la obtención de imágenes de órganos delicados, como puede ser el cerebro. Se puede emplear para ofrecer imágenes tridimensionales de concentraciones de trazadores radiactivos en el organismo y para detectar el cáncer.

## ■ Funcionamiento de un espectrómetro de masas

Con un **espectrómetro de masas** (Figura 2.23) los químicos pueden determinar de forma exacta las masas atómicas relativas de los átomos. También se puede emplear para determinar las masas moleculares relativas de los compuestos moleculares y establecer así su estructura.

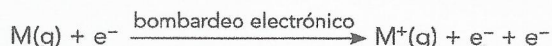
El funcionamiento de un espectrómetro de masas no entra en el programa de este curso, pero se describe a continuación porque los procesos se basan en la electrostática y el electromagnetismo, conceptos muy importantes en muchos ámbitos de la química.

■ **Figura 2.23**  
Diagrama donde se representa la sección transversal de un espectrómetro de masas de un solo haz





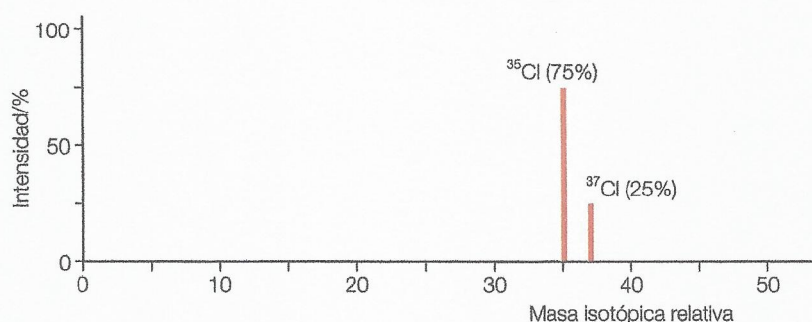
En el interior del espectrómetro de masas se ha hecho el vacío. Se vaporiza una muestra del elemento y, a continuación, se introduce en una cámara de ionización, donde es bombardeada con electrones que viajan a alta velocidad. Los átomos de gas pierden uno de sus electrones como consecuencia de las colisiones energéticas que tienen lugar, formándose iones positivos de carga unidad:



El haz de iones positivos es acelerado por un campo eléctrico y después es desviado por un potente campo magnético. El grado de desvío depende de la proporción masa-carga de los iones positivos. Sin embargo, como la carga sobre cada ion es la misma, el desvío solo depende de sus masas. Los iones más ligeros, procedentes a su vez de isótopos más ligeros, experimentan un mayor desvío que los iones más pesados.

Un detector cuenta el número de impactos que recibe por parte de los distintos iones, lo que ofrece una medida del porcentaje de abundancia de cada isótopo. El contador opera emitiendo un electrón por cada ion que detecta y esta señal electrónica es amplificada a continuación. En la Figura 2.24 se representa un espectro de masas de masas de los átomos de cloro. Los dos máximos se deben a la detección de iones  $^{35}\text{Cl}^+$  y  $^{37}\text{Cl}^+$ . El espectro de masas indica que el cloro está compuesto por dos isótopos: cloro-35 y cloro-37 en una proporción 3:1, o 75% : 25%, en abundancia.

■ **Figura 2.24**  
Espectro de masas de una muestra de átomos de cloro de origen natural



Número atómico	10
Elemento	Ne
Masa atómica relativa	20,18

■ **Figura 2.25**  
Representación de los elementos en la tabla periódica del Apéndice de datos de Química IB; el número 20,18 corresponde a la masa atómica relativa del neón. La notación de núcleo para el neón-20 es  $^{20}_{10}\text{Ne}$

El eje horizontal de un espectro de masas es en realidad la proporción masa-carga ( $m/z$ ). Sin embargo, como todos los iones tienen carga positiva unidad, la escala es equivalente a la masa porque la carga sobre todos los iones es +1.

## Uso de la espectrometría de masas para la determinación de la masa atómica relativa

Los elementos químicos se ordenan en una lista siguiendo una distribución especial denominada tabla periódica (Capítulo 3). La tabla periódica se puede encontrar en la página 6 del Apéndice de datos de Química IB. Cada elemento químico aparece colocado en una caja con su símbolo químico (Capítulo 1), su número atómico (escrito arriba) y su **masa atómica relativa** (escrita abajo) (Figura 2.25).

La mayoría de elementos químicos naturales se presentan en forma de mezcla de isótopos siguiendo proporciones fijas. Por ejemplo, el espectro de masas del cloro indica que una muestra de origen natural de átomos de cloro está compuesta por un 75% de cloro-35 y un 25% de cloro-37.

La masa atómica relativa (símbolo  $A_r$ ) es la *masa media ponderada* de una muestra de átomos naturales en la escala del carbono-12. La masa atómica relativa de un elemento es la media ponderada de sus isótopos comparada con una doceava parte de la masa de un átomo de carbono-12:

$$\text{masa atómica relativa} = \frac{\text{masa media ponderada de los isótopos del elemento químico}}{\frac{1}{12} \times \text{la masa de un átomo de carbono-12}}$$

Sin embargo, como una doceava parte de la masa de un átomo de carbono-12 es 1, la masa atómica relativa de un elemento químico es, de hecho, la masa isotópica media ponderada dividida entre 1.

Las masas atómicas relativas se pueden calcular a partir del espectro de masas de un elemento químico multiplicando la masa isotópica relativa de cada isótopo por su porcentaje de abundancia, y sumando después todos los valores.

Si utilizamos el cloro como ejemplo:

$$\text{masa atómica relativa del cloro} = \left( \frac{75}{100} \times 35 \right) + \left( \frac{25}{100} \times 37 \right) = 35,5$$



**Ejemplo resuelto**

El rubidio se presenta como una mezcla de dos isótopos,  $^{85}\text{Rb}$  y  $^{87}\text{Rb}$ . Los porcentajes de abundancia son, respectivamente, 72,1% y 27,9%. Calcula la masa atómica relativa del rubidio.

$$\text{Masa atómica relativa del rubidio} = \left(\frac{72,1}{100} \times 85\right) + \left(\frac{27,9}{100} \times 87\right) = 85,6$$

Mediante el uso de álgebra simple podemos calcular el porcentaje de abundancia de uno de los isótopos conociendo la masa atómica relativa del elemento químico y la masa atómica del otro isótopo.

**Ejemplo resuelto**

La masa atómica relativa del galio es 69,7. El galio está compuesto por dos isótopos: galio-69 y galio-71. Calcula el porcentaje de abundancia del galio-69.

Sea  $\% \text{Ga-69} = x$ . Entonces  $\% \text{Ga-71} = (100 - x)$ , ya que los dos porcentajes isotópicos deben sumar 100.

$$69,7 = \frac{69x + 71(100 - x)}{100}$$

$$6970 = 69x + 71(100 - x)$$

Si desarrollamos el paréntesis (multiplicando todos sus términos por 71):

$$6970 = 69x - 71x + 7100$$

$$6970 = -2x + 7100 \quad (\text{restando } 71x \text{ menos } 69x)$$

$$-130 = -2x \quad (\text{restando } 7100 \text{ menos } 6970)$$

$$x = \frac{-130}{-2} = 65$$

Por tanto, el porcentaje de abundancia del galio-69 es del 65%.



**Cálculos en los que aparecen masas atómicas relativas y abundancia de isótopos con valores no enteros a partir de datos proporcionados, incluyendo espectros de masas**

Las abundancias relativas de los isótopos de magnesio se muestran a continuación. Calcula la masa atómica relativa del magnesio.

Isótopo	Magnesio-24	Magnesio-25	Magnesio-26
Abundancia relativa (%)	78,6	10,1	11,3

$$\text{Masa atómica relativa de magnesio} = \frac{(24 \times 78,6) + (25 \times 10,1) + (26 \times 11,3)}{100} = 24,3$$

El análisis obtenido utilizando un espectrómetro de masas indica que el elemento boro está compuesto por dos isótopos:  $^{10}\text{B}$  y  $^{11}\text{B}$ . Calcula el porcentaje de abundancia relativa de cada uno de los dos isótopos sabiendo que la abundancia relativa de los dos isótopos es:

$$^{10}\text{B}/^{11}\text{B} = 0,23$$

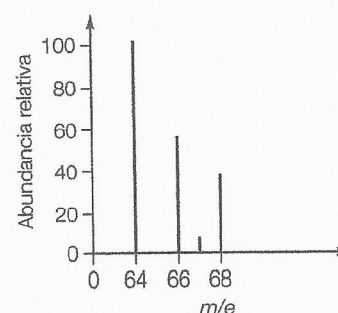
$$\text{Abundancia relativa del } ^{10}\text{B} = 0,23/(1 + 0,23) \times 100 = 18,7\%$$

$$\text{Abundancia relativa del } ^{11}\text{B} = (100 - 18,7) = 81,3\%$$

El espectro de masas del elemento X está representado a la derecha. Deduce el elemento.

Hay cuatro máximos en el espectro de masas en los valores de  $m/z$  64, 66, 67 y 68. La masa atómica relativa viene dada, por tanto, por la siguiente expresión:

$$\frac{(64 \times 100) + (66 \times 56) + (67 \times 8) + (68 \times 38)}{100 + 56 + 8 + 38} = 65,42 \text{ (cinc).}$$



**6** La masa atómica relativa del iridio es 192,22, y sus isótopos son  $^{191}\text{Ir}$  y  $^{193}\text{Ir}$ . Calcula los porcentajes de abundancia de los dos isótopos.

**7** Investiga cómo se utilizó la espectrometría de masas en el descubrimiento del carbono-60.



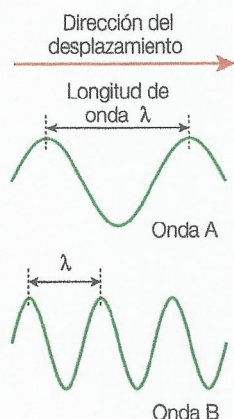
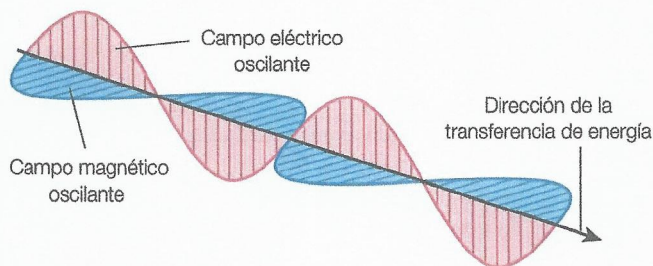
## 2.2 Configuración electrónica

La configuración electrónica de un átomo se puede deducir a partir de su número atómico

### ■ La luz expresada como ondas y partículas

La luz es una importante forma de energía que se describe a menudo mediante un modelo ondulatorio. Según esta teoría, la luz se transmite en forma de **ondas electromagnéticas**, que consisten en una onda eléctrica y una onda magnética oscilantes que se desplazan juntas siguiendo un patrón sinusoidal (Figura 2.26). Ambas ondas se encuentran dispuestas perpendicularmente, es decir, formando entre sí un ángulo recto.

■ **Figura 2.26**  
Campo eléctrico y campo magnético oscilantes en una onda electromagnética



■ **Figura 2.27**  
La longitud de onda de la onda A es el doble que la de la onda B

Tanto las ondas de luz como otras ondas se describen mediante los términos siguientes:

#### ■ Longitud de onda

La longitud de onda (cuyo símbolo es la letra griega lambda,  $\lambda$ ) se define como la distancia entre dos crestas o dos valles consecutivos (Figura 2.27).

#### ■ Frecuencia

La **frecuencia** (cuyo símbolo es la letra griega nu,  $\nu$ ) se define como el número de ondas que pasan por un punto durante un segundo. Su unidad es el **hercio** (Hz). Si una onda pasa por un punto cada segundo, su frecuencia es de 1 Hz.

#### ■ Velocidad

La velocidad es la distancia que recorre una onda en un segundo. Se representa con la letra  $c$  y se mide en metros por segundo ( $\text{m s}^{-1}$ ).

La frecuencia ( $\nu$ ) y la longitud de onda ( $\lambda$ ) están relacionadas con la velocidad mediante la **ecuación de onda**:

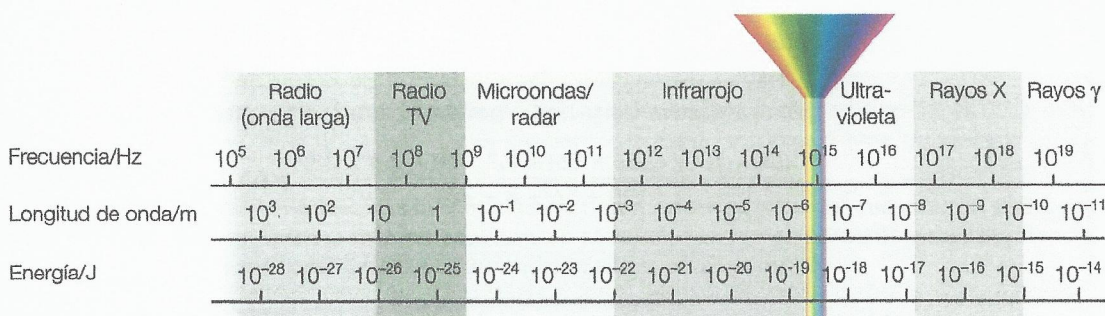
$$c = \nu\lambda \quad \text{o} \quad \nu = c/\lambda$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz. La luz viaja en el vacío a una velocidad de  $3,00 \times 10^8$  metros por segundo.

Los distintos colores de la luz visible corresponden a ondas electromagnéticas de distintas longitudes de onda y frecuencias (Figura 2.28). Existen otros tipos de radiación electromagnética además de la luz visible, como los rayos X, los rayos ultravioletas, los rayos infrarrojos, las microondas y las ondas de radio. En la Figura 2.29 se representa el espectro electromagnético, que consiste en una ordenación de todos los tipos de radiación electromagnética según su longitud de onda o su frecuencia. El espectro electromagnético figura en la página 3 del Apéndice de datos de Química IB.



■ **Figura 2.28**  
Un láser de helio-neón (longitud de onda 632,8 nm)



■ **Figura 2.29** El espectro electromagnético



■ **Figura 2.30**

La luz y las demás radiaciones electromagnéticas se pueden describir de dos maneras: como una onda o como un chorro de paquetes de energía denominados fotones



La luz también se puede describir mediante un modelo corpuscular (partículas) (Figura 2.30) que trata la luz como si fuera un chorro de **fotones** o diminutos «paquetes» de energía luminosa. Los dos modelos que describen la luz están relacionados entre sí por la ecuación de Planck:

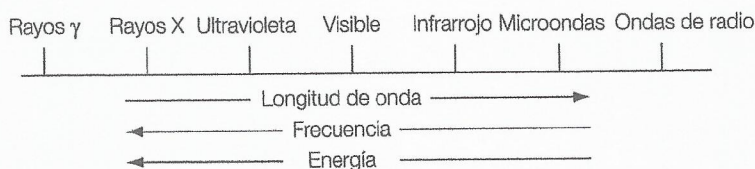
$$E = h\nu$$

donde  $E$  representa la energía de un fotón (en julios),  $\nu$  representa la frecuencia de la luz (en hercios, Hz, o  $s^{-1}$ ) y  $h$  la **constante de Planck** ( $6,63 \times 10^{-34}$  J s). La ecuación de Planck figura en la página 1 del Apéndice de datos de Química IB y la constante de Planck en la página 2 del apéndice.



## Descripción de la relación entre el color, la longitud de onda, la frecuencia y la energía a lo largo del espectro electromagnético

En el espectro electromagnético representado en la Figura 2.31, la radiación electromagnética aparece ordenada desde las frecuencias y energías más altas (a la izquierda) hasta las frecuencias y energías más bajas (a la derecha). La energía y la frecuencia cumplen una relación de proporcionalidad directa:  $E = h\nu$ . La longitud de onda, por el contrario, aumenta de izquierda a derecha a lo largo del espectro electromagnético porque la relación entre la frecuencia y la longitud de onda es de proporcionalidad inversa:  $c = \nu \times \lambda$ . En la región visible del espectro los colores varían de forma gradual desde el azul hasta el rojo con frecuencia decreciente.

■ **Figura 2.31** El espectro electromagnético

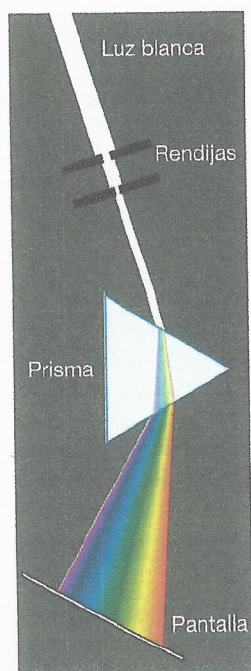
8 Compara las frecuencias, longitudes de onda, energías y números de onda (recíproco de la longitud de onda [en cm] relativos de las radiaciones ultravioleta e infrarroja.

## ■ Espectros

Si la luz solar o la luz emitida por una bombilla eléctrica pasa a través de una rendija obteniendo un haz y este atraviesa a su vez un prisma sobre una pantalla, se observa un arco iris de colores separados. El espectro de colores formado a partir de luz blanca está compuesto por luz visible de determinadas longitudes de onda y se denomina **espectro continuo** (Figura 2.32). El arco iris es un ejemplo de espectro continuo: hay un número infinito de colores que varían suavemente.

Si los átomos de un gas son excitados, emiten luz de determinadas longitudes de onda. La excitación tiene lugar cuando los electrones atómicos suben a un nivel superior de energía y la emisión de luz se produce cuando estos electrones vuelven a su estado no excitado. El proceso de excitación electrónica puede ser térmico o eléctrico. La excitación térmica se produce cuando una sustancia es vaporizada y se forma una llama (Figura 2.33). La excitación eléctrica se produce cuando se hace pasar un voltaje elevado a través de un tubo que contiene una muestra gaseosa del elemento a baja presión y las moléculas se disocian. Las farolas de sodio (Figura 2.34), los anuncios luminosos de neón (Figura 2.35) y los fuegos artificiales constituyen todos ellos ejemplos de excitación electrónica.

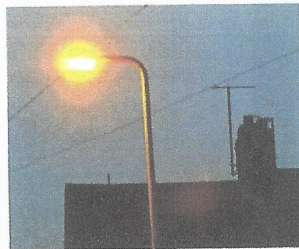
Cuando la luz procedente de átomos con electrones excitados atraviesa un prisma se forma un espectro de emisión, que consiste en diversos conjuntos separados, o series, de líneas estrechas coloreadas sobre un fondo negro. Los espectros de emisión se acostumbra a denominar, por tanto, **espectros de líneas**. Cada elemento químico posee su propio y único espectro de líneas, que se puede utilizar para identificar al elemento químico en cuestión.

■ **Figura 2.32**

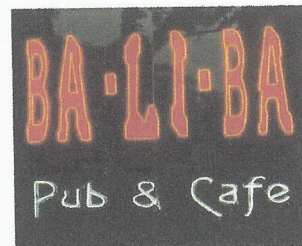
Producción de un espectro continuo

■ **Figura 2.33**

Pruebas de coloración de una llama

■ **Figura 2.34**

Una farola de sodio

■ **Figura 2.35**

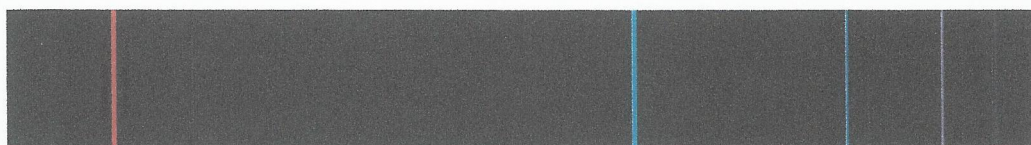
En los anuncios luminosos se utilizan gases nobles



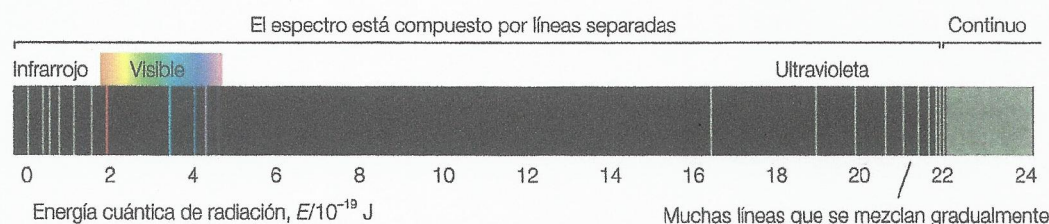
En la figura 2.36 se muestra el espectro de emisión de los átomos de hidrógeno en la región visible. Esta serie de líneas recibe el nombre de serie de Balmer, en honor a Johann Balmer, quien las observó por primera vez. En las regiones ultravioleta e infrarroja del espectro electromagnético se pueden observar conjuntos de líneas similares (en la región ultravioleta se denomina serie de Lyman) (Figura 2.37). Un espectro de emisión, o espectro de líneas (Figura 2.38) difiere de un espectro continuo en dos aspectos importantes:

- 1 Un espectro de emisión está compuesto por líneas separadas (coloreadas si están en la región visible), es decir, es discontinuo.
- 2 Las líneas convergen, de modo que se acercan cada vez más a medida que aumenta la frecuencia o la energía de las líneas de emisión.

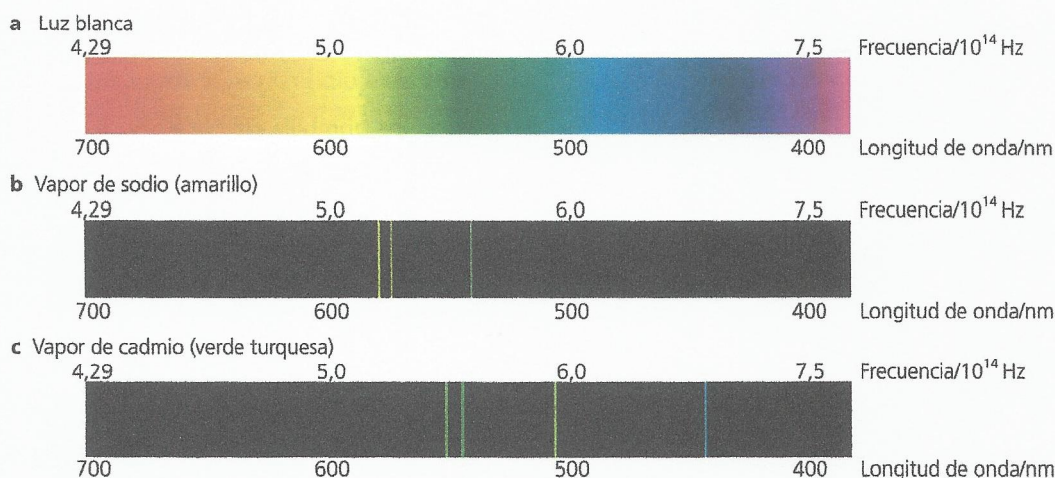
■ Figura 2.36  
Serie de Balmer del hidrógeno



■ Figura 2.37  
Espectro de emisión (o de líneas) completo del hidrógeno atómico



■ Figura 2.38  
a Espectro continuo de la luz blanca; b espectro de emisión (o de líneas) de los átomos de sodio y c espectro de emisión (o de líneas) de los átomos de cadmio



### Distinción entre un espectro continuo y un espectro de líneas

En un espectro continuo están presentes las radiaciones correspondientes a todas las longitudes de onda (dentro de un intervalo determinado) y no hay ni líneas ni bandas. El espectro de emisión de los sólidos incandescentes (calientes y de color blanco) es continuo. Un espectro de líneas está producido por un gas luminoso y aparece en forma de líneas distinguibles que son características de los diversos elementos que constituyen el gas. Un espectro de líneas puede provenir de un proceso de emisión o de absorción.



■ Figura 2.39 Fuegos artificiales

### Aplicación: Fuegos artificiales

La pólvora que se utiliza en los fuegos artificiales (Figura 2.39) es una mezcla de grafito (carbono) en polvo, azufre y un agente oxidante, como el nitrato(V) de potasio,  $\text{KNO}_3$ , o el clorato(VII) de potasio,  $\text{KClO}_4$ . El carbono y el azufre se oxidan hasta convertirse en óxidos. Se puede utilizar un aglutinante para mantener unida la mezcla en polvo de sustancias químicas.



A la pólvora se le añaden compuestos metálicos o no metálicos para producir luz coloreada cuando se quema:

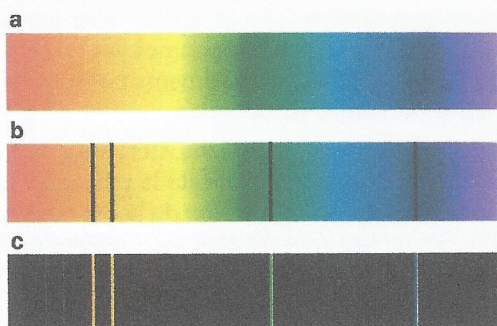
- Luz blanca intensa con la quema de magnesio o aluminio
- Luz amarilla con sales de sodio (normalmente  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )
- Luz naranja con cloruro de calcio,  $\text{CaCl}_2$
- Luz roja con sales de estroncio, como  $\text{SrCO}_3$ , o sales de litio, como  $\text{Li}_2\text{CO}_3$
- Luz verde con sales de bario, como  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- Luz azul con sales de cobre(II), como  $\text{CuCO}_3$ ; el color azul es el color más difícil de producir en los fuegos artificiales
- El color púrpura se puede producir a partir de una mezcla de compuesto de estroncio (rojo) y cobre (azul).

Estos colores de llama se pueden observar en el laboratorio cuando se realizan pruebas de coloración de la llama con sales metálicas volátiles. Cuando la llama alcanza una temperatura elevada, los electrones ascienden a niveles de energía más elevados. Los colores observados tienen su origen en los átomos o iones excitados de este metal. Cuando los electrones vuelven a su estado fundamental, los átomos emiten luz de frecuencias características.

### Perspectivas adicionales

### Espectros de absorción

Si analizamos la luz blanca que emerge al atravesar una mezcla de átomos gaseosos, observaremos que en el haz de luz faltan determinadas longitudes de onda luminosas. Esto se debe a que determinadas longitudes de onda han sido absorbidas por los átomos de gas y esta energía absorbida ha provocado una excitación electrónica. Estas absorciones se observan en forma de líneas negras frente al fondo coloreado del espectro visible. En la Figura 2.40 podemos ver la relación entre el **espectro de absorción** y el espectro de emisión de un átomo excitado.



■ **Figura 2.40** Relación entre el espectro de absorción y el espectro de emisión del mismo elemento: a espectro continuo de luz blanca; b espectro de absorción de un elemento; c espectro de emisión (o de líneas) del mismo elemento

### Aplicación: Determinación de las concentraciones de metales

Los principios en los que se basa la técnica de la espectroscopia de emisión atómica se pueden utilizar para la búsqueda de elementos en el análisis de muestras. Por ejemplo, podemos analizar el agua procedente de una instalación industrial para detectar la presencia de metales pesados o bien monitorizar la composición del acero a lo largo de su fabricación. El espectro de emisión de cada metal es único y característico, del mismo modo que lo son los espaciados o saltos de energía que aparecen en los niveles de energía atómicos para cada elemento. La razón estriba en la distinta carga nuclear y la distinta repulsión entre electrones. La intensidad de la luz emitida en determinadas frecuencias se mide y se utiliza (mediante la ley de Beer-Lambert, véase el Capítulo 21) para determinar la concentración de metales en la muestra.

### Aplicación: Estudio de las estrellas

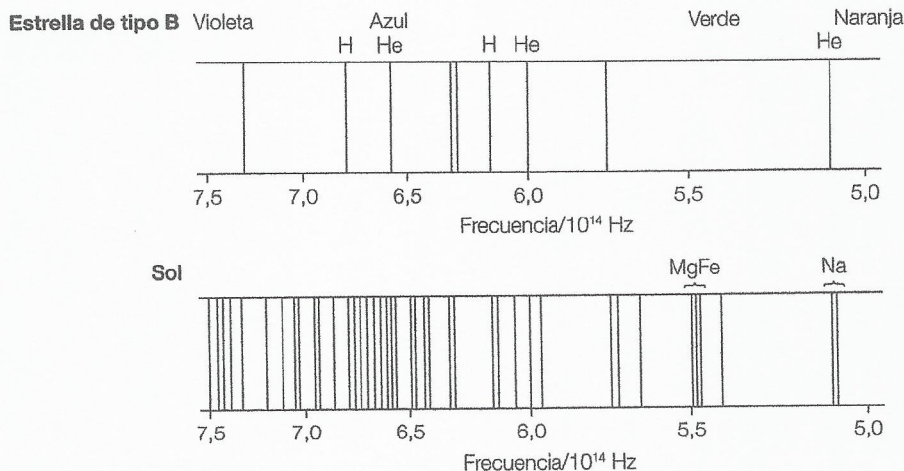
Las zonas celestes donde brillan las estrellas emiten luz de todas las frecuencias comprendidas entre la región infrarroja y la región ultravioleta del espectro electromagnético. Algunas estrellas, como el Sol, emiten principalmente luz visible; otras, con temperaturas más elevadas, emiten principalmente radiación ultravioleta. La superficie de una estrella se denomina fotosfera.

En el exterior de la fotosfera de una estrella se encuentra una región denominada cromosfera que contiene iones, átomos y, en las estrellas más frías, pequeñas moléculas. Estas partículas absorben parte de la luz emitida por la fotosfera brillante. Así, cuando los científicos analizan la luz que llega a la Tierra procedente de la estrella, observan que faltan algunas frecuencias: justamente las que han sido absorbidas.



Beta-Centauri es una estrella de tipo B (un tipo de estrella muy caliente). En la Figura 2.41 se muestra el espectro de la luz visible procedente de Beta-Centauri (el espectro de absorción visible de la estrella) en el que se pueden observar claramente las líneas de absorción. Como estas líneas corresponden a las frecuencias que faltan, aparecen en forma de líneas negras sobre el fondo brillante de luz emitido por la estrella. Las líneas de absorción del espectro de Beta-Centauri provienen únicamente de los átomos de hidrógeno y de helio excitados, ya que son los únicos átomos que pueden absorber luz visible a la elevada temperatura de Beta-Centauri.

■ **Figura 2.41**  
Espectros de absorción  
de una estrella de tipo B  
y del Sol



En la Figura 2.41 también se muestra el espectro de absorción del Sol, para su comparación con el de la estrella tipo B. Como el Sol se encuentra a una temperatura inferior a la de esta última, existen distintas partículas que pueden absorber la luz visible. Por ejemplo, podemos ver las líneas del sodio, el hierro y el magnesio. La cromosfera solar está constituida principalmente por hidrógeno y helio pero, a la temperatura del Sol, estos elementos no absorben luz visible.

Durante un eclipse solar total, la Luna oscurece por completo el brillo de la fotosfera solar y solo podemos ver la luz emitida por la cromosfera, momento en el cual se manifiesta la presencia de hidrógeno y de helio. Los átomos de hidrógeno dominan el espectro de emisión de la cromosfera, pero también podemos ver líneas de emisión de helio. El nombre de este elemento proviene del término *helios*, la palabra griega para el Sol. El helio, un elemento anteriormente desconocido, se detectó por primera vez en la cromosfera durante el eclipse de 1868.

## ■ Niveles energéticos y espectros

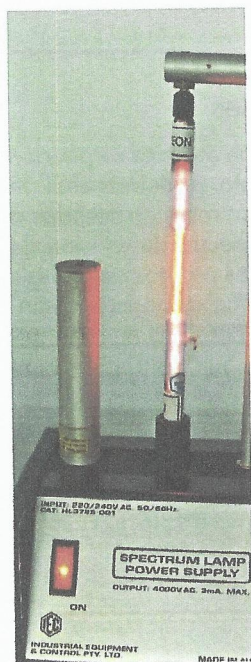
Cuando se introduce una muestra de cualquier elemento en un tubo de descarga de alto voltaje, emite una mezcla característica de luces (Figura 2.42). Bohr fue el primero en formular una teoría que pudiera explicar el espectro de emisión completo del hidrógeno, sugiriendo que los electrones atómicos se movían en niveles de energía conocidos como **órbitas**, y a los que les correspondían unas cantidades determinadas de energía potencial. Cuanto más alejada se encontrara la órbita respecto al núcleo, mayor sería la cantidad de energía potencial que contendría el electrón. Es una situación análoga a la de lanzar un objeto por encima de la superficie terrestre: cuanto más arriba está, mayor es la cantidad de energía potencial gravitatoria que contiene.

Según la teoría de Bohr, un electrón que se mueve en una de estas órbitas no emite energía. Para poder desplazarse a una órbita más alejada del núcleo, el electrón debe absorber energía (eléctrica o térmica) con el fin de contrarrestar la atracción del núcleo cargado positivamente. Se dice entonces que el átomo o el electrón se encuentran en un estado excitado.

El espectro de emisión, o de líneas, se forma cuando los electrones que han sido excitados caen desde las órbitas de mayor energía a las de menor energía, emitiendo luz con una longitud de onda determinada (Figura 2.43). La energía de la luz emitida equivale a la diferencia entre los dos niveles energéticos ( $\Delta E$ ) y la frecuencia de la luz está relacionada con la diferencia de energía mediante la ecuación de Planck:

$$\Delta E = h\nu$$

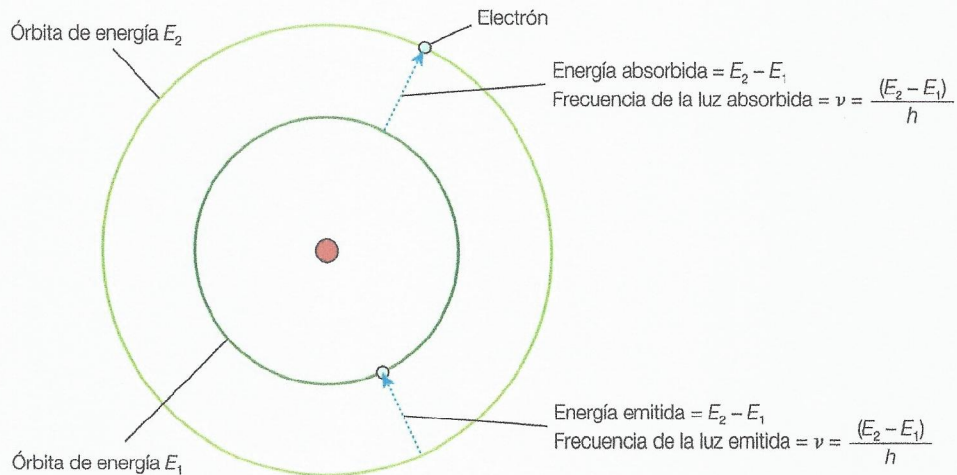
Bohr etiquetó sus niveles energéticos u órbitas con la letra  $n$  y un número. Así, un electrón situado en el nivel de energía más bajo (más cercano al núcleo) recibía la etiqueta  $n = 1$ ; un electrón situado en esta órbita está en su **estado fundamental**, el estado más estable para un átomo de hidrógeno. A la siguiente órbita o nivel energético le correspondía la etiqueta  $n = 2$ , y así sucesivamente. Los niveles energéticos u órbitas corresponden a las capas electrónicas (página 73).



■ **Figura 2.42**  
Un tubo de descarga  
de alto voltaje  
conteniendo gas neón  
a baja presión



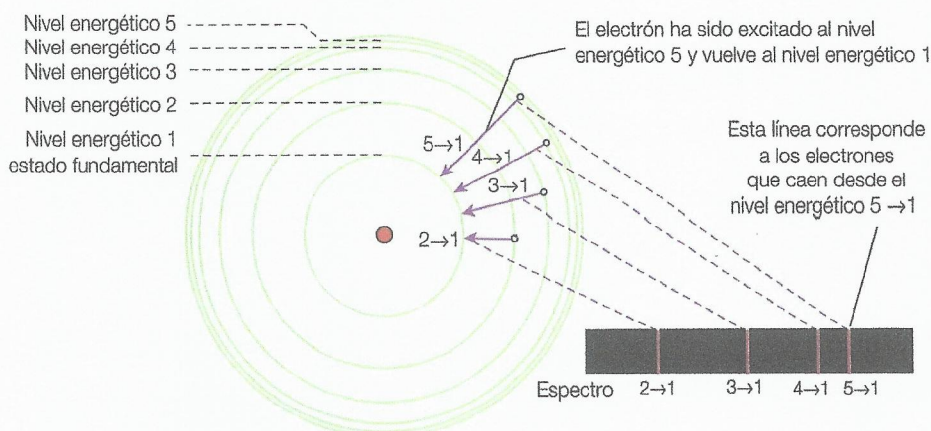
■ **Figura 2.43**  
Origen de las líneas espectrales



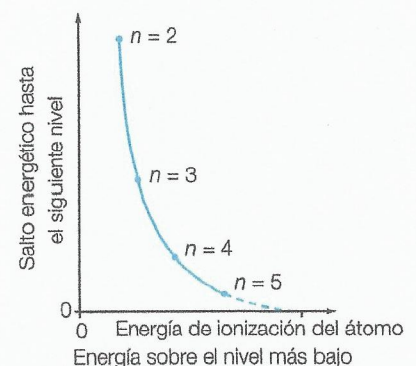
Cuando un electrón recibe la suficiente energía como para liberarse por completo de la atracción del núcleo se dice que el átomo está ionizado. La energía necesaria para ionizar el electrón se denomina energía de ionización (Capítulo 3) y equivale a la transición desde  $n = 1$  hasta  $n = \infty$ . La  $n$  utilizada en la notación de Bohr para representar los niveles de energía se conoce como **número cuántico principal** y es, de hecho, el «número de capa».

En la Figura 2.44 se muestra cómo se pueden usar las ideas de Bohr para explicar el origen de la serie de Lyman. Los círculos representan los niveles energéticos que puede ocupar un electrón en un átomo de hidrógeno. Las distancias entre los círculos representan las diferencias de energía entre los niveles energéticos. Todas las líneas representadas en la Figura 2.44 forman parte de la serie de Lyman y se forman cuando los electrones excitados procedentes de los niveles energéticos más altos ( $n = 2, 3, 4, 5$ , etc.) «caen» desde estos hasta el estado fundamental ( $n = 1$ ). La serie de líneas de Balmer se forma cuando los electrones excitados caen desde los niveles energéticos más altos hasta el segundo nivel energético ( $n = 2$ ).

La Figura 2.44 muestra que los niveles energéticos están cada vez más cerca entre sí hasta que convergen cuando la energía potencial es muy elevada. Esta situación en la que el electrón se ha liberado completamente de la influencia del núcleo del átomo de hidrógeno se denomina límite de convergencia. Se dice que un átomo de hidrógeno se ha ionizado cuando ha perdido su electrón. La diferencia entre el límite de convergencia y el estado fundamental es la energía de ionización (Figura 2.45).



■ **Figura 2.44** Generación de la serie de Lyman a partir de los niveles energéticos del átomo de hidrógeno



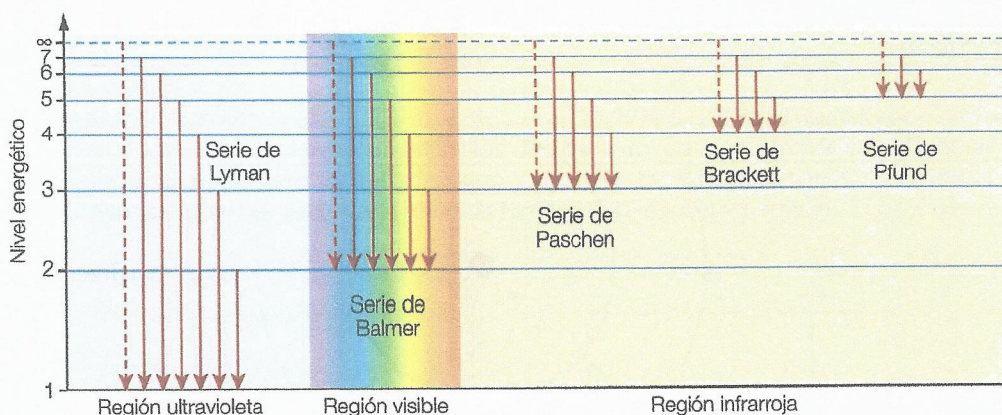
■ **Figura 2.45** Gráfica que muestra cómo se puede estimar el valor de la energía de ionización mediante extrapolación

El diagrama de la Figura 2.46 (véase al dorso) es similar al de la Figura 2.44 salvo en que los niveles de energía se han dibujado en forma de líneas rectas en lugar de círculos. Además, se han añadido las transiciones electrónicas que dan lugar a las demás series espectrales.



■ Figura 2.46

Origen de las principales series espectrales del espectro de emisión del hidrógeno



- 9 En la Figura 2.37 se representa un diagrama simplificado del espectro de emisión visible del hidrógeno atómico (átomos de hidrógeno gaseoso a baja presión).
- Identifica tres medidas físicas relacionadas con la luz que se podrían representar a lo largo del eje horizontal.
  - Indica si estas medidas son crecientes o decrecientes, vistas de izquierda a derecha.
  - Explica por qué el espectro de emisión del hidrógeno está constituido por una serie de líneas espectrales que convergen.
  - ¿Hasta qué nivel energético se refieren las transiciones electrónicas correspondientes a las líneas visibles del espectro de emisión del hidrógeno?
  - Explica, a grandes rasgos, por qué al espectro de emisión de un elemento se le compara a veces con la «huella de un delincuente».
  - Investiga cómo se descubrió el elemento helio y utiliza internet para buscar y dibujar sus espectros de emisión y de absorción.
  - Explica la diferencia entre un espectro continuo (por ejemplo, los colores observados en una fina película de petróleo sobre el agua) y un espectro de emisión (o de líneas).

### Naturaleza de la ciencia

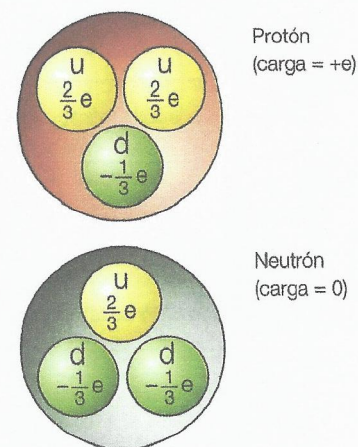
### El uso de las teorías para explicar los fenómenos naturales: espectros de líneas y el modelo de Bohr

Niels Bohr (1885-1962) fue un físico danés galardonado con el premio Nobel de Física en 1922 por sus importantes contribuciones en la comprensión de la estructura atómica y el desarrollo de la mecánica cuántica. También formó parte del equipo que trabajó en el Proyecto Manhattan, que desarrolló la primera bomba atómica. Bohr fue alumno de Rutherford y de J.J. Thomson. El modelo de Bohr (1913) de la estructura atómica es un modelo mecánico-cuántico simple: los electrones solo pueden tener determinados valores o cantidades de energía. El modelo de Bohr también era cuantitativo y podía explicar la fórmula de Balmer. Sin embargo, la teoría original de Bohr presentaba fallos y solo podía explicar los espectros del átomo de hidrógeno (o especies relacionadas, por ejemplo  $\text{He}^+$ ), de modo que el modelo de Bohr ha sido reemplazado por el modelo mecánico-cuántico de Schrödinger. A Bohr se le atribuye la frase «Quien no se ha sentido impactado por la teoría cuántica es porque no la ha entendido».

### ■ Física de partículas

Los físicos siguen estudiando las partículas subatómicas, y utilizan aceleradores de partículas para estudiar las colisiones entre partículas cargadas. Se ha descubierto que los protones y los neutrones están constituidos a su vez por partículas más pequeñas denominadas quarks (Figura 2.47), que se encuentran unidos entre sí por gluones. Los quarks tienen cargas no enteras (fraccionarias).

En Europa, los equipos en los que colaboran científicos y personal de apoyo procedentes de distintos países trabajan en experimentos con aceleradores de partículas en el Laboratorio Europeo de Física de Partículas (CERN, por *Organisation Européenne pour la Recherche Nucléaire*) en Ginebra, Suiza. En la actualidad hay 20 países miembros que contribuyen monetariamente al presupuesto de funcionamiento, en proporción a su renta nacional. Los aceleradores de partículas



■ Figura 2.47 Estructura de quarks del protón y del neutrón



consumen una gran cantidad de electricidad. Diversos países, como India, Estados Unidos y China, poseen estatus de observadores del CERN. Este organismo también colabora con otros centros que trabajan en física de partículas, como las instalaciones de Brookhaven.

El CERN (Figura 2.48) fue fundado en 1954 y ha estado relacionado con varios descubrimientos importantes, como el del bosón de Higgs en 2013 y la primera creación de átomos de anti-hidrógeno en 1995. El CERN es también un importante eje en el establecimiento de contactos y un centro pionero de la tecnología de internet. El Gran Colisionador de Hadrones (LHC, por sus siglas en inglés) es el acelerador de partículas más grande y más potente del mundo.



Figura 2.48 CERN

## Distribución electrónica en los átomos e iones

Los electrones atómicos están distribuidos en capas energéticas. El hidrógeno tiene número atómico 1 y, por tanto, un solo electrón, que ocupa la capa más cercana al núcleo. Se trata de la primera capa (el primer nivel energético). La primera capa ( $n = 1$ ) puede contener un máximo de dos electrones, por tanto, en el átomo de litio (número atómico 3), el tercer electrón ocupa la segunda capa (segundo nivel energético). La segunda capa ( $n = 2$ ) puede contener un máximo de ocho electrones. Así, el sodio, con número atómico 11, es el primer elemento químico que tiene electrones en la tercera capa (tercer nivel energético).

El número máximo de electrones que puede contener cada capa (principal nivel energético) viene dado por la expresión  $2n^2$ . En consecuencia, la primera, segunda, tercera y cuarta capas pueden contener un máximo de 2, 8, 18 y 32 electrones respectivamente.

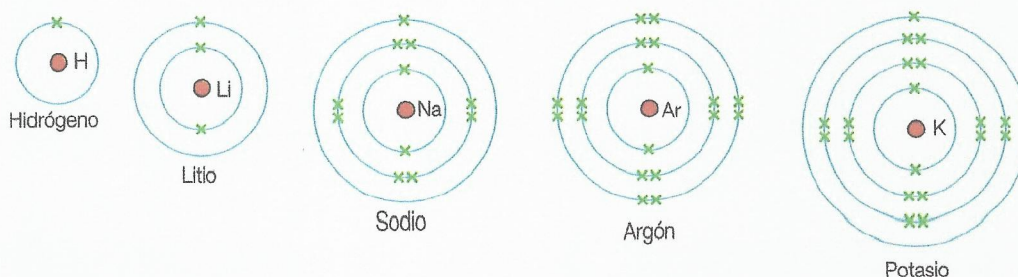
Para describir la distribución de los electrones en las capas, los químicos emplean a menudo una notación abreviada que indica el número de electrones en cada capa sin nombrarla explícitamente. Esta disposición se denomina **distribución electrónica**. La distribución electrónica del hidrógeno es 1; la del litio es 2,1 o 2.1, y la del sodio es 2,8,1 o 2.8.1. En la Tabla 2.4 se muestran en una lista las distribuciones electrónicas de los 20 primeros elementos químicos; en la Figura 2.49 se muestran las estructuras de capas de determinados elementos.

Tabla 2.4  
Distribuciones  
electrónicas de  
los 20 primeros  
elementos químicos

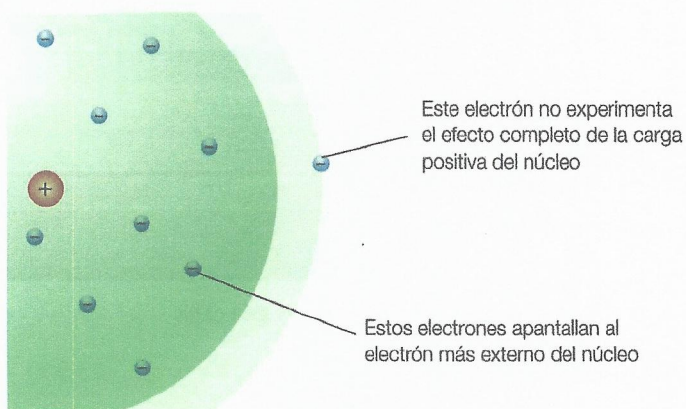
Elemento	Número atómico	Capa energética			
		1ª	2ª	3ª	4ª
Hidrógeno	1	1			
Helio	2	2			
Litio	3	2	1		
Berilio	4	2	2		
Boro	5	2	3		
Carbono	6	2	4		
Nitrógeno	7	2	5		
Oxígeno	8	2	6		
Flúor	9	2	7		
Neón	10	2	8		

Elemento	Número atómico	Capa energética			
		1ª	2ª	3ª	4ª
Sodio	11	2	8	1	
Magnesio	12	2	8	2	
Aluminio	13	2	8	3	
Silicio	14	2	8	4	
Fósforo	15	2	8	5	
Azufre	16	2	8	6	
Cloro	17	2	8	7	
Argón	18	2	8	8	
Potasio	19	2	8	8	1
Calcio	20	2	8	8	2

Figura 2.49  
Distribuciones  
electrónicas del  
hidrógeno, litio,  
sodio,  
argón y potasio,  
representadas como  
estructuras de capas







■ Figura 2.50 Apantallamiento electrónico

La tercera capa puede contener un máximo de 18 electrones. Sin embargo, cuando ya contiene ocho, alcanza un grado de estabilidad y los dos electrones siguientes ocupan la cuarta capa. En los metales de transición por debajo del calcio, los electrones adicionales ocupan la tercera capa hasta que esta contiene el número máximo de electrones, 18. Además, la segunda capa y las siguientes están divididas en diversas subcapas. Los átomos (distintos del hidrógeno) también reagrupan sus electrones antes de que puedan formar enlaces químicos con otros átomos.

Este proceso se denomina hibridación (Capítulo 14). Un concepto importante denominado apantallamiento electrónico (Figura 2.50) se introduce en el Capítulo 3 y en el Capítulo 12. Los electrones de las distintas capas experimentan distintas fuerzas de atracción debidas a la presencia de los demás electrones. Los electrones más externos experimentan el mayor apantallamiento.

### Enlace con la teoría del conocimiento

*Jacob Bronowski: «Uno de los objetivos de las ciencias físicas ha sido proporcionar una descripción exacta del mundo material. Uno de los logros... ha sido demostrar que este objetivo es inalcanzable». ¿Cuáles son las implicaciones de esta afirmación en las aspiraciones de las ciencias naturales en particular, y del conocimiento en general?*

Esta afirmación tiene que ver, probablemente, con la física «moderna» (que ya tiene unos cien años de antigüedad), es decir, con la teoría de la relatividad especial de Einstein y la física cuántica, incluyendo el Principio de Incertidumbre. Establecer una descripción exacta del mundo material o físico es imposible. La mecánica cuántica concluye que, a nivel atómico y molecular, el mundo está «borroso» y que existen unos límites en la precisión experimental que vienen dados por el Principio de Incertidumbre. La dualidad corpúsculo-onda hace que, a nivel atómico, la materia sea «esquizofrénica». El mundo material se describe mediante una serie de modelos científicos, todos ellos limitados e incompletos como descripciones de los fenómenos físicos.

La ciencia no posee un conocimiento absoluto y el método científico asume que existe ahí fuera un mundo material de objetos y fenómenos que es independiente de los observadores, los científicos. No obstante, algunos científicos podrían cuestionar la afirmación de que el mundo material sea independiente de los observadores. Así, el gato de Schrödinger está a la vez vivo y muerto hasta que se lleva a cabo la observación, es decir, hasta que se abre la caja, la función de onda se colapsa y se manifiesta una de ambas eventualidades (vivo o muerto).

Niels Bohr escribió: «No es verdad que la finalidad de la física sea descubrir cómo es la naturaleza. La física trata de lo que podemos decir sobre la naturaleza».

**10** Investiga en qué consiste el experimento mental del «gato de Schrödinger».

### Enlace con la teoría del conocimiento

*El Principio de Incertidumbre de Heisenberg afirma que la exactitud con la que podemos conocer el momento y la posición de una partícula está sometida a un límite teórico. ¿Qué implicaciones supone esta afirmación sobre los límites del conocimiento humano?*

En 1927, el físico alemán Heisenberg enunció el Principio de Incertidumbre, que es consecuencia del comportamiento dual de la materia y de la radiación (hipótesis de de Broglie). Según este principio, es imposible determinar simultáneamente la posición y el momento (o velocidad) exactos de un electrón (o de cualquier partícula subatómica) a lo largo de una dirección determinada.

Matemáticamente se puede describir mediante la ecuación:

$$\Delta x \times \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

donde  $\Delta x$  es la incertidumbre en la posición y  $\Delta p$  es la incertidumbre en el momento (o velocidad) de la partícula. El momento del electrón es el producto de su masa ( $m$ ) por su velocidad ( $v$ ). Si conocemos con un alto grado de precisión la posición del electrón ( $\Delta x$  es pequeño), la velocidad del electrón será incierta. Sin embargo, si conocemos de forma exacta la velocidad del electrón, la posición de este será incierta ( $\Delta x$  será grande).

Para un electrón de masa  $9,110 \times 10^{-31}$  kg,

$$\Delta v \times \Delta x \geq \frac{h}{4\pi m} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}}{4 \times 3,1416 \times 9,110 \times 10^{-31} \text{ kg}} \approx 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$



Si la incertidumbre absoluta asociada a la ubicación del electrón fuera de  $10^{-8}$  m, la incertidumbre asociada a su velocidad media sería de

$$\frac{10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}}{10^{-8} \text{ m}} = 10^4 \text{ m s}^{-1}$$

En consecuencia, si se registrara una medida física relacionada con la posición o la velocidad del electrón, el resultado sería siempre una «fotografía» borrosa. Una de las importantes implicaciones del Principio de Incertidumbre que muestra este cálculo es que descarta la existencia de trayectorias definidas de los electrones.

Heisenberg explicaba a veces el Principio de Incertidumbre como un problema asociado al propio hecho de medir. Para ello utilizaba un experimento mental en el que se «fotografiaba» un electrón. Un científico podría imaginar que, al tomar la fotografía, un fotón (una partícula de luz) rebota sobre el electrón. El fotón revelaría su posición, pero también le daría energía cinética, provocando su movimiento. El conocimiento de la posición del electrón crearía, por tanto, incertidumbre en su velocidad. El Principio de Incertidumbre de Heisenberg no propone que «todo es incierto», sino que, por el contrario, indica cuáles son exactamente los límites de incertidumbre a los que están sometidas las medidas de sucesos a nivel atómico.

En mecánica cuántica nos podemos cuestionar hasta qué punto es el mundo físico independiente del observador. La observación real (la medida) podría revelar una posición mientras el momento varía. La mecánica cuántica puede postular que el espín de un electrón gira en sentido «horario» o «antihorario», pero no tiene uno u otro sentido de giro hasta que se mide. En este sentido, los objetos y los fenómenos no son verdaderamente independientes de los observadores.

## ■ Orbitales y niveles energéticos

Los electrones se encuentran distribuidos en capas (niveles energéticos) alrededor del núcleo del átomo. Las capas se suelen nombrar con los números 1 (primera), 2 (segunda), 3 (tercera) etc., contadas desde el núcleo.

Cada capa está compuesta por varias **subcapas** (subniveles) que se etiquetan con las letras s, p, d y f. La existencia de las subcapas se confirma experimentalmente gracias a la estructura fina presente en los datos de energía de ionización consecutivos.

El número de subcapas es equivalente al de capas. Así, la primera capa está compuesta por una única subcapa, la segunda capa por dos subcapas y así sucesivamente. En la Tabla 2.5 se resume la composición de subcapas de las cuatro primeras capas.

■ Tabla 2.5  
Estructura de las  
cuatro primeras capas  
electrónicas

Número de capa (nivel energético)	Número de subcapas en la capa	Subcapas (subniveles)
1	1	1s
2	2	2s y 2p
3	3	3s, 3p y 3d
4	4	4s, 4p, 4d y 4f



■ Figura 2.51 Representaciones de un orbital 1s, un orbital 2p y un orbital 3d, cada uno de ellos conteniendo un electrón

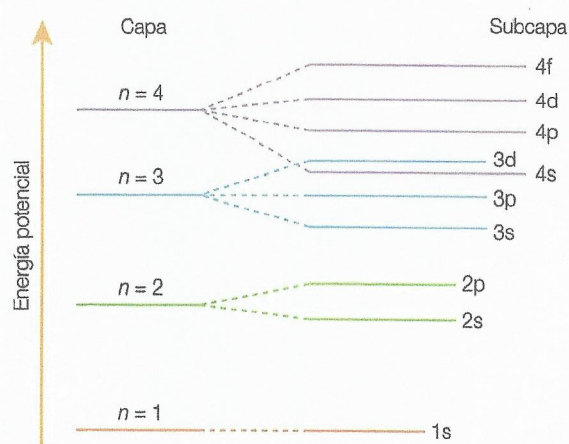
Cada subcapa contiene varios **orbitales** en los que se colocan los electrones (Figura 2.51). El número de orbitales presentes en cada subcapa depende del tipo de subcapa. En la Tabla 2.6 se resume el número de orbitales y de electrones que contienen los cuatro tipos de subcapas más frecuentes. Cada orbital se puede representar mediante una «caja cuadrada» y puede contener un máximo de dos electrones. Un electrón se representa mediante una flecha: ↑.

■ Tabla 2.6  
Número de orbitales  
en los cuatro tipos de  
subcapas

Tipo de subcapa (subnivel)	Número de orbitales	Número máximo de electrones en la subcapa (subnivel)
s	1	2
p	3	6
d	5	10
f	7	14

En la Figura 2.52 se representa cómo se dividen las capas energéticas en subcapas (no aplicable al hidrógeno). En la Tabla 2.7 se resume la estructura de estas capas.





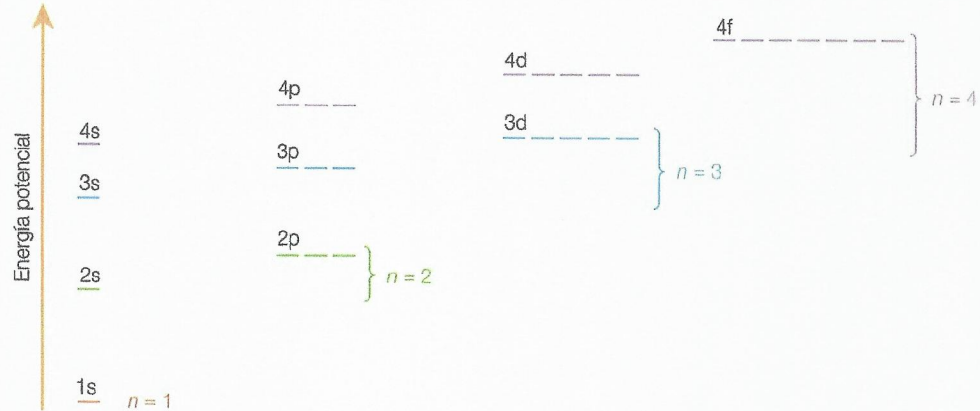
■ **Figura 2.52** Niveles energéticos de las subcapas electrónicas

Capa (nivel energético)	Subcapa	Número de electrones en la subcapa	Número máximo de electrones en la capa (nivel energético)
$n = 1$	s	2	2
$n = 2$	s	2	8
	p	6	
$n = 3$	s	2	18
	p	6	
	d	10	
$n = 4$	s	2	32
	p	6	
	d	10	
	f	14	

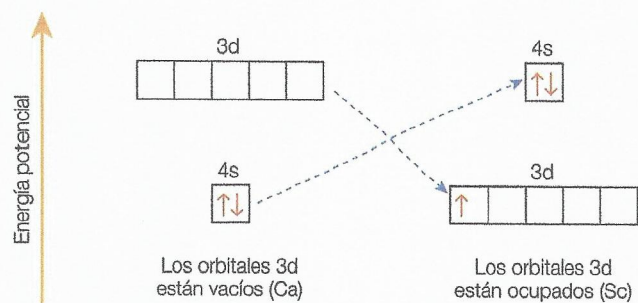
■ **Tabla 2.7** Estructura de las subcapas (no aplicable al hidrógeno)

En la Figura 2.53 se representan los niveles energéticos de los orbitales atómicos (excepto el hidrógeno). Hay que remarcar que a la subcapa (subnivel) 4s le corresponde una energía menor que a la subcapa 3d y, por tanto, los electrones llenan antes la subcapa 4s que la 3d. Esta superposición de subcapas (Figura 12.54) ocurre por primera vez en la primera fila de los metales del bloque d (Capítulo 13). La subcapa 3d, sin embargo, se estabiliza a lo largo de la primera fila de los metales del bloque 3d.

■ **Figura 2.53** Estructura orbital de los átomos



■ **Figura 2.54** Superposición de las subcapas 3d-4s



Perspectivas adicionales

Niveles energéticos del hidrógeno

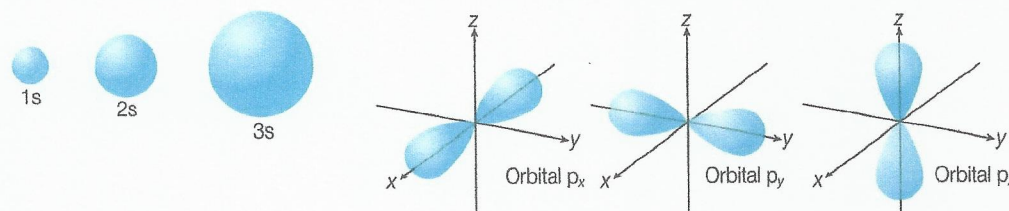
Todas las subcapas de un átomo de hidrógeno tienen la misma energía. Por ejemplo, las subcapas 2s y 2p tienen la misma energía. Las dos subcapas del helio, en cambio, tienen diferentes energías debido la repulsión entre ambos electrones del helio. (Este tipo de repulsión tiene lugar en todos los átomos excepto en el hidrógeno).



## ■ Formas de los orbitales

Los electrones no ocupan posiciones fijas en el interior del átomo ni siguen órbitas en el interior de las capas. Los electrones ocupan volúmenes o regiones del espacio denominadas **orbitales** (Figura 2.55). Los distintos tipos de orbitales, s, p, d y f, tienen a su vez formas distintas. (Las formas y las energías de los orbitales atómicos se obtienen resolviendo la ecuación de onda de Schrödinger).

■ Figura 2.55  
Formas de los orbitales s y p



Todos los orbitales s se pueden representar como esferas que difieren únicamente en tamaño y energía. El orbital 3s es más grande que el 2s, que a su vez es más grande que el 1s. Los orbitales más grandes se describen como más *difusos* porque su densidad electrónica es menor.

Los orbitales p tienen dos **lóbulos** con una forma como de «pesas» y poseen diferentes orientaciones en el espacio. Están dispuestos entre sí formando ángulos rectos y se denominan  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  para reflejar su orientación respectiva. Los tres orbitales p tienen la misma energía y se dice que están **degenerados**. Los orbitales 3p tienen la misma forma que los 2p pero son mayores.

(En la *Guía de Química IB* no se requiere el conocimiento de las formas de los orbitales 3d, aunque se describen en el Capítulo 13).

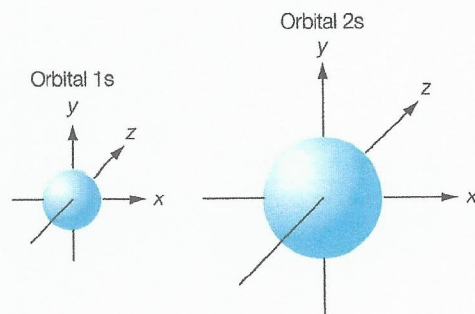
Los orbitales más importantes son los de las capas exteriores, que están relacionados con la formación de los enlaces químicos. Los enlaces covalentes se forman cuando los orbitales atómicos se superponen y se mezclan para formar orbitales moleculares (Capítulo 14).



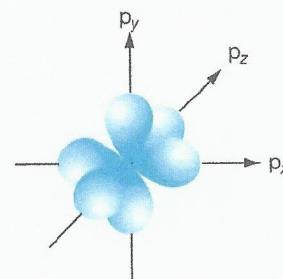
### Reconocimiento de la forma de un orbital s y de los orbitales $p_x$ , $p_y$ y $p_z$

Un orbital s es siempre esférico y tiene un núcleo situado en el centro. Los radios de los orbitales s aumentan con los números cuánticos principales ( $n$ ). En la Figura 2.56 se representan los orbitales 1s y 2s. Fíjate en que el orbital 2s es mayor y, por tanto, la densidad electrónica es menor que la del orbital 1s.

Los orbitales p tienen forma de pesas. Los tres orbitales p están dispuestos en el espacio a lo largo de los ejes x, y y z. En la Figura 2.57 se representan los tres orbitales p de un átomo. Los tamaños de los orbitales p siguen la relación  $2p < 3p < 4p$ . No existe el orbital 1p.



■ Figura 2.56 Formas de los orbitales 1s y 2s



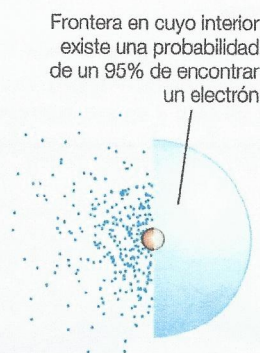
■ Figura 2.57 Los tres orbitales p

### El modelo mecánico-cuántico

El modelo mecánico-cuántico es un modelo *probabilístico* (que emplea la función de onda para describir matemáticamente la ubicación del electrón). Los orbitales descritos anteriormente se representan como volúmenes espaciales donde los electrones pasan el 95% de su tiempo. En



■ **Figura 2.58**  
Modelo mecánico-cuántico de la «nube de electrones» para un orbital 1s de un átomo de hidrógeno



la Figura 2.58 se presenta una descripción más exacta del orbital 1s de un átomo de hidrógeno. Se trata de una imagen generada por ordenador en la que se muestran las posiciones del electrón en un átomo de hidrógeno a lo largo de un intervalo de tiempo muy corto. La frontera del orbital 1s es claramente visible, aunque se ve «borrosa» a causa de la existencia de una cierta densidad electrónica en el exterior de la superficie del orbital.

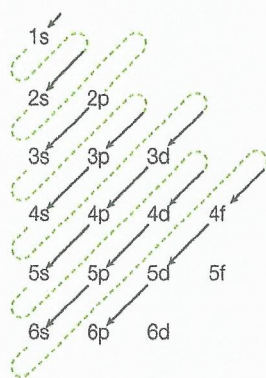
También resulta útil comparar y contrastar el concepto de órbita de Bohr con el concepto de *orbital* de Schrödinger. En la Tabla 2.8 se resumen las diferencias entre ambos conceptos. El modelo mecánico-cuántico de Schrödinger ha desbancado al modelo de Bohr, aunque los químicos lo siguen utilizando por su simplicidad y eficacia para la descripción del átomo de hidrógeno.

Órbita	Orbital
Una órbita circular bien definida que recorre un electrón cuando rota alrededor del núcleo.	Una región del espacio donde es probable que haya un electrón.
Representa un movimiento bidimensional (en el plano).	Representa un movimiento tridimensional.
Las órbitas no son direccionales y, por tanto, no pueden explicar las formas de las moléculas.	Los orbitales tienen distintas formas.
El número máximo de electrones en una órbita viene dado por $2n^2$ , donde $n$ representa el número de la órbita.	Un orbital no puede contener más de dos electrones.
El electrón se ve como una partícula localizada.	El electrón se ve como una función de onda matemática que indica la probabilidad de encontrar un electrón en una región determinada del espacio.

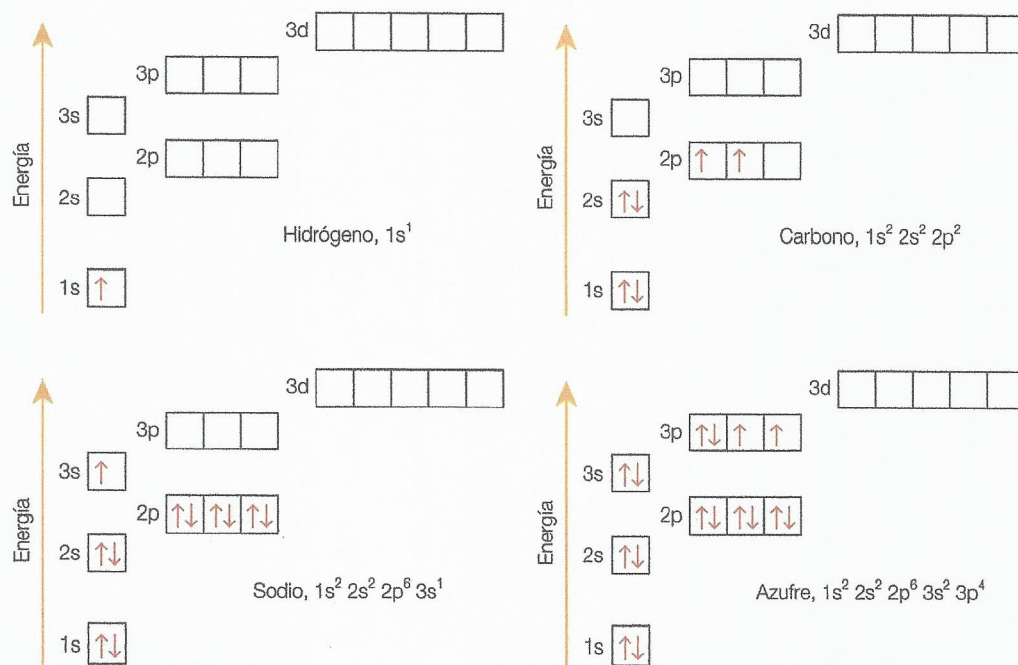
## ■ Llenado de los orbitales atómicos

Los electrones se distribuyen en los orbitales atómicos según determinados principios:

- Cada orbital puede contener un máximo de dos electrones. Este principio es, en forma simplificada, el **principio de exclusión de Pauli**.
- Los electrones entran y ocupan un orbital atómico vacío con la menor energía. Este principio se conoce como **principio de Aufbau** (véanse las Figuras 2.59 y 2.60).

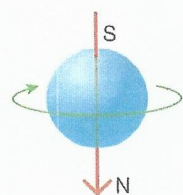


■ **Figura 2.59**  
El principio de Aufbau para el llenado con electrones de los orbitales atómicos

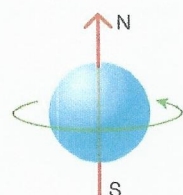


■ **Figura 2.60**  
Los electrones en niveles energéticos u orbitales para mostrar la aplicación del principio de llenado o de Aufbau





a En sentido horario



b En sentido antihorario

■ **Figura 2.61**  
Espín electrónico

- En el interior de una subcapa, los electrones experimentan repulsión y, en consecuencia, penetran en dos orbitales diferentes de la misma energía. Este principio se conoce como **regla de Hund**.

- Los electrones se comportan como partículas y, por tanto, poseen una propiedad clásica denominada espín de giro. Un electrón puede girar con dos sentidos de giro distintos: en sentido horario y en sentido antihorario, representados respectivamente con los símbolos  $\downarrow$  y  $\uparrow$ . Dos electrones en el mismo orbital deben tener espines opuestos, es decir,

$\uparrow\downarrow$  y no  $\uparrow\uparrow$ .

- Los electrones individuales en la misma subcapa deben tener el *mismo* spin (paralelo), es decir,

$\uparrow\uparrow\Box$  y no  $\uparrow\downarrow\Box$ .

Cuando una partícula cargada gira sobre su eje se produce un campo magnético (Figura 2.61). Por tanto, los electrones tienen propiedades magnéticas. Los protones muestran un comportamiento similar al de los electrones y también producen un campo magnético. Esta propiedad se aprovecha en la técnica de la resonancia magnética nuclear (RMN).

## ■ Configuraciones electrónicas de los átomos

La configuración electrónica detallada del átomo de hidrógeno (número atómico 1) es:

1s  
 $\uparrow$

Y se puede escribir como  $1s^1$ . El número de la izquierda representa el número de capa (número cuántico principal), la letra representa la subcapa y el superíndice representa el número de electrones de la subcapa.

La configuración electrónica detallada del átomo de helio (número atómico 2) es:

1s  
 $\uparrow\downarrow$

Y se puede escribir como  $1s^2$ . Los espines de los dos electrones deben formar un par (**espines apareados**).

El átomo de litio (número atómico 3) tiene tres electrones. Dos de ellos penetran en el orbital 1s (con espines apareados), con lo que el orbital 1s se llena. El tercer electrón penetra, por tanto, en el orbital 2s (el siguiente orbital con la menor energía), según la regla de Hund. La configuración electrónica detallada es:

1s    2s  
 $\uparrow\downarrow$   $\uparrow$

Y se puede escribir como  $1s^2 2s^1$ .

La configuración electrónica del átomo de berilio (número atómico 4) se muestra a continuación.

1s    2s  
 $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$

Y se puede escribir como  $1s^2 2s^2$ .

El átomo de boro (número atómico 5) tiene cinco electrones. Los cuatro primeros ocupan los orbitales 1s y 2s. El quinto ocupa el orbital 2p. La configuración electrónica detallada correcta es:

1s    2s    2p  
 $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\Box\Box$

Y se puede escribir como  $1s^2 2s^2 2p^1$ .

El átomo de carbono (número atómico 6) tiene seis electrones y su configuración electrónica correcta es:

1s    2s    2p  
 $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\uparrow\Box$

Y se puede escribir como  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

Fijate en que las siguientes configuraciones electrónicas detalladas para un átomo de carbono en su estado fundamental *no están permitidas* (es decir, *están prohibidas*).



Configuración electrónica detallada	Motivo del error (principio violado)
<div> <div>1s</div><div>↑↓</div> <div>2s</div><div>↑↓</div> <div>2p</div><div>↑↓</div> </div>	Los electrones 2p deberían ocupar distintos orbitales. Se ha violado la regla de Hund.
<div> <div>1s</div><div>↑↓</div> <div>2s</div><div>↑↓</div> <div>2p</div><div>↑↓</div> </div>	Los electrones individuales en la misma subcapa deberían tener el mismo espín.
<div> <div>1s</div><div>↑↓</div> <div>2s</div><div>↑</div> <div>2p</div><div>↑↑</div> </div>	El orbital 2s puede contener un electrón más, por tanto debería contener dos electrones. Se ha violado el principio de Aufbau.

## ■ División de la tabla periódica en bloques

La forma ampliada de la tabla periódica se divide en cuatro bloques: los bloques s, p, d y f (Capítulo 3). Esta división refleja el llenado con electrones de los orbitales más externos (Figura 2.62).

En la Tabla 2.9 se muestran las configuraciones electrónicas detalladas de los 37 primeros elementos. Estas son las configuraciones en estado fundamental (menor energía) de los átomos.

En la primera fila del bloque d hay dos elementos cuyas configuraciones electrónicas (resaltadas en negrita en la Tabla 2.9) no son las esperadas, ya que no obedecen el principio de Aufbau. La configuración electrónica externa del átomo de cromo es  $4s^1 3d^5$  y no  $4s^2 3d^4$ , como cabría esperar. La configuración externa del átomo de cobre es  $4s^1 3d^{10}$  y no  $4s^2 3d^9$ . Una posible *explicación simplificada* para estas observaciones es que una subcapa 3d medio llena o completamente llena es una configuración electrónica particularmente estable. Las configuraciones electrónicas externas de los átomos de cobre y de cromo también se pueden escribir como  $3d^5 4s^1$  y  $3d^{10} 4s^1$  porque la subcapa 3d está situada dentro de la tercera capa.

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periodo	Bloque s		Bloque d										Bloque p					
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uno
			<div> <div>●</div> elementos con números atómicos del 57 al 71                 </div> <div> <div>●</div> elementos con números atómicos del 89 al 103                 </div>										Bloque f					

■ Figura 2.62 Forma ampliada de la tabla periódica en la que se distinguen los bloques s, p, d y f

No se te pedirá que conozcas las configuraciones electrónicas de los elementos 39 a 48 (la segunda fila del bloque d). Sin embargo, sus átomos se comportan como los de la primera fila, ya que se ionizan mediante la pérdida de los electrones 5s seguida de la de los electrones 4d. Existen otros elementos además del cobre y del cromo que presentan configuraciones anómalas.



Número atómico	Símbolo químico del elemento	Configuración electrónica
1	H	1s <sup>1</sup>
2	He	1s <sup>2</sup>
3	Li	[He]2s <sup>1</sup>
4	Be	[He]2s <sup>2</sup>
5	B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>
6	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
7	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
8	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
9	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
10	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
11	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>
12	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>

Número atómico	Símbolo químico del elemento	Configuración electrónica
13	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
14	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
15	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
16	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
17	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>
18	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
19	K	[Ar]4s <sup>1</sup>
20	Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>
21	Sc	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>
22	Ti	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>
23	V	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>
24	Cr	<b>[Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>5</sup></b>

Número atómico	Símbolo químico del elemento	Configuración electrónica
25	Mn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>
26	Fe	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>
27	Co	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>
28	Ni	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>
29	<b>Cu</b>	<b>[Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>10</sup></b>
30	Zn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>
31	Ga	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>1</sup>
32	Ge	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>
33	As	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>
34	Se	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>
35	Br	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>
36	Kr	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>
37	Rb	[Kr]5s <sup>1</sup>

■ **Tabla 2.9** Configuraciones electrónicas detalladas de átomos gaseosos aislados en el estado fundamental (las configuraciones electrónicas de los átomos en **negrita** se tratan en la página 80).

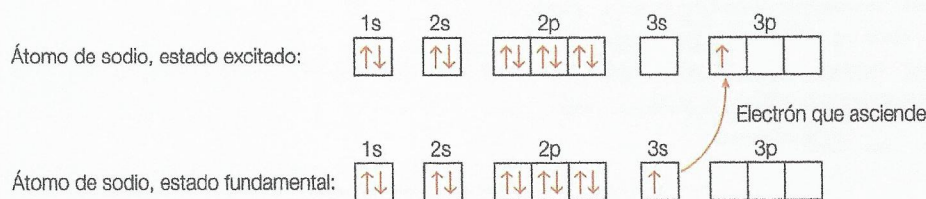
### Perspectivas adicionales

### Configuraciones electrónicas de especies excitadas

Cuando uno o más electrones absorben energía térmica o eléctrica ascienden hacia orbitales energéticos más altos. Se dice entonces que los átomos y electrones se encuentran en un estado excitado.

En la Figura 2.63 que vemos a continuación se muestra un ejemplo concreto de un átomo de sodio excitado. El regreso del electrón excitado al estado fundamental dará lugar a la emisión de radiación electromagnética, correspondiente a una línea determinada del espectro de emisión de los átomos de sodio.

■ **Figura 2.63** Notación de los orbitales de los átomos de sodio en estado fundamental y en estados excitados



### Configuración electrónica de los iones

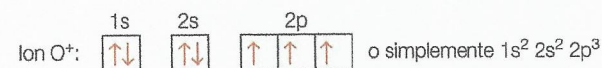
La regla de Hund, el principio de exclusión de Pauli y el principio de Aufbau también se aplican cuando se añaden electrones para formar iones negativos (aniones). El ion fluoruro (Figura 2.64) se forma cuando un átomo de flúor (1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>) gana un electrón adicional.

Para deducir la configuración electrónica de los iones positivos (cationes), eliminamos los electrones en orden inverso (es decir, primero eliminamos el último electrón). (Esta «regla» presenta una excepción en los metales de transición –véase el Capítulo 13).

Por ejemplo, el ion O<sup>+</sup>(g) se forma eliminando un único electrón de un átomo de oxígeno (1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>) (Figura 2.65). Este proceso de ionización se puede llevar a cabo en el interior de un espectrómetro de masas. El electrón eliminado es el último electrón de la subcapa 2p.



■ **Figura 2.64** Notación orbital y configuración electrónica detallada del ion fluoruro, F<sup>-</sup>



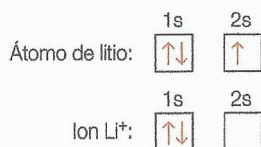
■ **Figura 2.65** Notación orbital y configuración electrónica detallada del ion O<sup>+</sup>(g)



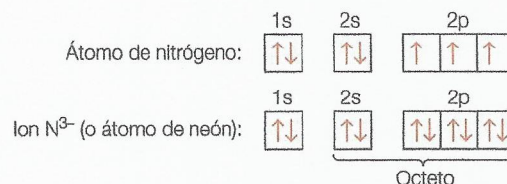
## La regla del octeto

Las distribuciones electrónicas de los gases nobles son relativamente estables y sus átomos no pierden ni ganan electrones para formar iones. Los átomos de los gases nobles (con la excepción del helio) poseen ocho electrones en sus capas externas y esta distribución se denomina **octeto**.

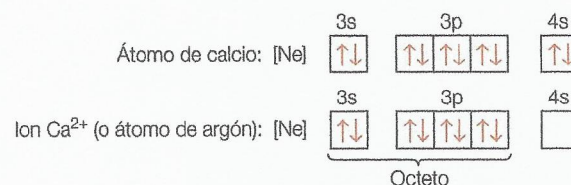
La **regla del octeto** dice que normalmente los átomos forman iones estables mediante la pérdida o la ganancia de electrones para alcanzar un octeto (Capítulo 4). Por ejemplo, el átomo de nitrógeno gana tres electrones para alcanzar la distribución electrónica del neón, el siguiente gas noble (Figura 2.66). El átomo de calcio pierde dos electrones para alcanzar la distribución electrónica del argón, el siguiente gas noble (Figura 2.67). Los átomos de litio y berilio pierden electrones para alcanzar la distribución electrónica de un átomo de helio, con dos electrones. El átomo de litio pierde un electrón para formar un ion litio,  $\text{Li}^+$  (Figura 2.68).



■ **Figura 2.68** Notación orbital para el átomo de litio y el ion litio,  $\text{Li}^+$



■ **Figura 2.66** Notación orbital para el átomo de nitrógeno y el ion nitrato,  $\text{N}^{3-}$



■ **Figura 2.67** Notación orbital para el átomo de calcio y el ion calcio,  $\text{Ca}^{2+}$



## Aplicación del principio de Aufbau, la regla de Hund y el principio de exclusión de Pauli para escribir las configuraciones electrónicas de los átomos e iones hasta $Z = 36$

La configuración electrónica de cualquier átomo o ion ( $Z < 36$ ) se puede predecir mediante la aplicación del principio de Aufbau, la regla de Hund y el principio de exclusión de Pauli. Las dos excepciones son el cobre y el cromo.

- 11 Escribe las configuraciones electrónicas y los diagramas orbitales completos para los siguientes átomos e iones:  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ , Cu,  $\text{P}^{3-}$ , Cl y Ga. Supón que todos los átomos son gaseosos y que se encuentran en el estado fundamental.
- 12 En cada uno de los casos siguientes, decide si la configuración electrónica completa o condensada que se muestra representa
  - a un átomo, un ion positivo (catión) o un ion negativo (anión) del elemento mostrado,
  - b en el estado fundamental o en un estado excitado.
  - i Li  $1s^2 2p^1$
  - ii H  $1s^2$
  - iii S [He]  $2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
  - iv N  $1s^2 2s^1 2p^3$
  - v F [He]  $2s^2 2p^5 3s^1$

- 13 Investiga sobre el empleo de los números cuánticos para describir los electrones atómicos.

## Selección de preguntas de examen

### Prueba 1 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- 1 ¿Cuál de las afirmaciones siguientes sobre los isótopos de un elemento es correcta?
  - A Tienen el mismo número másico.
  - B Tienen el mismo número de protones y de neutrones en el núcleo.
  - C Tienen más protones que neutrones.
  - D Tienen la misma distribución electrónica o configuración.
- 2 La distribución electrónica de un elemento de símbolo X es 2,8,6. ¿Cuál de las especies químicas siguientes es más probable que se forme?
  - A el ion  $\text{X}^{3+}$
  - B el ion  $\text{X}^{6+}$
  - C el compuesto  $\text{H}_2\text{X}$  [ $2\text{H}^+\text{X}^{2-}$ ]
  - D el compuesto  $\text{XF}_8$  [ $\text{X}^{8+}8\text{F}^-$ ]
- 3 ¿Cuál de las siguientes partículas contiene más electrones que neutrones?
 

I $^1_1\text{H}$	II $^{35}_{17}\text{Cl}^-$	III $^{39}_{19}\text{K}^+$
------------------	----------------------------	----------------------------

  - A solo I
  - B solo II
  - C solo I y II
  - D solo II y III



- 4 ¿Qué información adicional sobre la estructura del átomo de helio se puede obtener gracias a su espectro de emisión?
- A** La mayor parte de la masa del átomo se encuentra en su núcleo.  
**B** Un átomo de helio contiene dos electrones y dos protones.  
**C** Los electrones del helio están situados cerca del núcleo.  
**D** Los electrones se pueden encontrar en cualquiera de los niveles energéticos.

- 5 La distribución electrónica de un elemento es 2,8,6. ¿De qué elemento se trata?
- A** C      **B** S      **C** P      **D** Ar

- 6 ¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre el espectro de emisión atómica del hidrógeno es incorrecta?
- A** La frecuencia de cada línea depende de la diferencia de energía entre el nivel energético más alto y el más bajo.  
**B** El espectro está compuesto por varias series de líneas.  
**C** Las transiciones electrónicas hacia el nivel  $n = 2$  dan lugar a líneas en la región visible.  
**D** Es un espectro continuo.

- 7 ¿Cuál es el número correcto de cada una de estas partículas en un ion fluoruro,  $^{19}\text{F}^-$ ?

	Protones	Neutrones	Electrones
<b>A</b>	9	10	8
<b>B</b>	9	10	9
<b>C</b>	9	10	10
<b>D</b>	9	19	10

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2003, P5

- 8 ¿Cuál de los siguientes átomos posee el mayor número de electrones desapareados en el estado fundamental?
- A** Mn      **B** Fe      **C** Ni      **D** Sc

- 9 ¿Por qué se desarrolló la teoría atómica de Bohr?
- A** Para explicar las variaciones de los volúmenes de los gases con la temperatura.  
**B** Para explicar las proporciones másicas de los elementos en los compuestos.  
**C** Para explicar el espectro de emisión o de líneas de los átomos de hidrógeno.  
**D** Para explicar las fórmulas químicas.

- 10 Un determinado compuesto está constituido por dos isótopos: un 72% de número másico 85 y un 28% de número másico 87. ¿En qué intervalo podemos esperar que se encuentre la masa atómica relativa?
- A** menos de 85      **C** entre 85 y 86  
**B** entre 86 y 87      **D** más de 88

- 11 ¿Cuántos electrones de valencia (electrones en la capa más externa) están presentes en el elemento de número atómico 14?
- A** 4      **B** 3      **C** 2      **D** 1

- 12 ¿Cuál de los átomos siguientes tendrá el mismo número de neutrones que un átomo de  $^{88}_{38}\text{Sr}$ ?
- A**  $^{91}_{39}\text{Y}$       **B**  $^{87}_{37}\text{Rb}$       **C**  $^{89}_{38}\text{Sr}$       **D**  $^{84}_{36}\text{Kr}$

- 13 ¿Cuál de las afirmaciones siguientes sobre el espectro de emisión del átomo de hidrógeno es correcta?

- A** Las líneas convergen a energías bajas.  
**B** Las líneas se producen cuando los electrones se desplazan desde energías más bajas a energías más altas.  
**C** Las líneas de la región visible están relacionadas con transiciones electrónicas que tienen lugar en el nivel energético más cercano al núcleo.  
**D** La línea correspondiente a la mayor emisión de energía se encuentra en la región ultravioleta.

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2003, P6

- 14 El cloro de origen natural está constituido por los isótopos cloro-35 y cloro-37. La masa atómica relativa del cloro es 35,5. ¿Cuál de las afirmaciones siguientes es verdadera?

- A** Los átomos de cloro-35 y de cloro-37 se encuentran presentes en cantidades iguales.  
**B** La proporción de átomos de cloro-37 a cloro-35 es de 2:1.  
**C** La proporción de átomos de cloro-37 a cloro-35 es 37/35.  
**D** El número de átomos de cloro-35 es el triple que el de cloro-37.

- 15 ¿Cuál de las afirmaciones siguientes sobre un espectro de emisión de líneas es correcta?

- A** Cuando los electrones se desplazan desde niveles energéticos más bajos a niveles más altos ni absorben energía ni la emiten.  
**B** Cuando los electrones se desplazan desde niveles energéticos más altos a niveles más bajos absorben energía.  
**C** Cuando los electrones se desplazan desde niveles energéticos más bajos a niveles más altos emiten energía.  
**D** Cuando los electrones se desplazan desde niveles energéticos más altos a niveles más bajos emiten energía.

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2005, P6

- 16 ¿Cuál de las transiciones energéticas en el interior del átomo de hidrógeno requiere la mayor energía?

- A**  $n = 1 \rightarrow n = 2$       **C**  $n = 2 \rightarrow n = 3$   
**B**  $n = 3 \rightarrow n = 5$       **D**  $n = 5 \rightarrow n = \infty$

- 17 ¿Cuántos electrones desapareados están presentes en un átomo de un elemento con un número de protones ( $Z$ ) igual a 23 en su estado fundamental?

- A** 3      **B** 1      **C** 7      **D** 5

- 18 En la tabla inferior se muestran los números atómicos y másicos de cuatro núcleos distintos. ¿Cuál de los pares siguientes corresponde a dos isótopos?

	Número atómico	Número másico
<b>I</b>	101	258
<b>II</b>	102	258
<b>III</b>	102	260
<b>IV</b>	103	259
<b>A</b> I y II		<b>C</b> III y IV
<b>B</b> II y III		<b>D</b> I y IV

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 1998, P6



19 Todos los isótopos del uranio tienen el mismo:

- I número de protones
- II número de neutrones
- III número másico

- A solo I                      C solo III  
B solo II                      D solo I y III

20 ¿Qué elementos se caracterizan por el llenado de los orbitales d?

- A Los halógenos
- B Las tierras raras (lantánidos)
- C Los actínidos
- D La primera fila de la serie de transición

21 ¿Qué papel representa un orbital atómico en un átomo?

- A Una trayectoria circular que sigue un electrón que se mueve alrededor del núcleo atómico.
- B Un punto cuya densidad electrónica es cero.
- C Una región del espacio en la que la probabilidad de encontrar un electrón es elevada.
- D Una distancia fija contada desde el núcleo donde un electrón se encuentra siempre con una energía determinada.

22 ¿Cuál de las siguientes descripciones de orbital atómico no está permitida según la teoría moderna de orbitales?

- A 2d            B 4s            C 5p            D 4f

### Prueba 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

1 El elemento bromo existe en forma de los isótopos  $^{79}\text{Br}$  y  $^{81}\text{Br}$  y su masa relativa es 79,90.

- a Copia y completa la tabla siguiente para indicar el número de partículas subatómicas en las especies mostradas. [3]

	Un átomo de $^{79}\text{Br}$	Un ion de $^{81}\text{Br}^-$
Protones		
Neutrones		
Electrones		

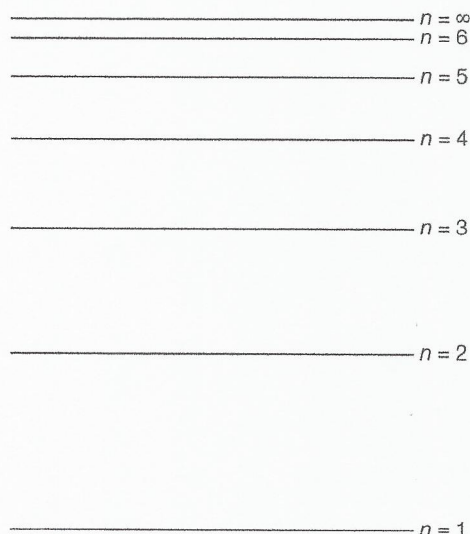
- b Di cuál de los dos isótopos,  $^{79}\text{Br}$  y  $^{81}\text{Br}$ , es más frecuente para el elemento bromo y explica por qué. [1]

*Prueba 2 Nivel medio, noviembre 2005, P3*

2 El elemento plata tiene dos isótopos,  $^{107}\text{Ag}$  y  $^{109}\text{Ag}$ , y una masa atómica relativa de 107,87.

- a Define el término *isótopo*. [1]
- b Di cuál es el número de protones, electrones y neutrones del  $^{107}\text{Ag}^+$ . [2]
- c Da el nombre y el número másico del isótopo respecto al que se miden todas las masas atómicas relativas. [1]

3 En el diagrama inferior (no dibujado a escala) se representan algunos de los niveles energéticos del átomo de hidrógeno.



- a Dibuja una flecha sobre una copia del diagrama para representar la transición correspondiente a la energía más baja del espectro de emisión visible. Rotula esta flecha con la letra B. [2]
- b Dibuja una flecha sobre una copia del diagrama para representar la transición electrónica correspondiente a la ionización del hidrógeno. Rotula esta flecha con la letra A. [2]

*Prueba 2 Nivel superior, mayo 2003*

4 Describe el espectro de emisión (o de líneas) de los átomos de hidrógeno gaseoso y explica cuál es su relación con los niveles energéticos del átomo. [3]

- 5 a Define el término masa atómica relativa ( $A_r$ ). [1]
- b Las masas atómicas relativas de los elementos se obtienen mediante un espectrómetro de masas. Construye un diagrama simple donde figure la sección transversal de un espectrómetro de masas y añade algunos comentarios sobre sus partes. [5]
- c La masa atómica relativa del cobre de origen natural es 63,55. Calcula las abundancias de  $^{63}\text{Cu}$  y  $^{65}\text{Cu}$  en una muestra de átomos de cobre de origen natural. [2]
- d Los isótopos de algunos elementos son radiactivos. Nombra algún radionúclido utilizado en medicina. [1]



## IDEAS FUNDAMENTALES

- La disposición de los elementos en la tabla periódica contribuye a predecir su configuración electrónica.
- Los elementos muestran tendencias en sus propiedades físicas y químicas a lo largo de periodos y grupos.

## 3.1 La tabla periódica

*La disposición de los elementos en la tabla periódica refleja su configuración electrónica*

Naturaleza de la ciencia

Los científicos organizan los temas de estudio basándose en su estructura y su función

Los científicos del siglo XIX tenían un problema. Se habían descubierto más de sesenta elementos y se habían sintetizado y estudiado muchos de sus compuestos. Había una gran cantidad de datos, pero no estaban clasificados ni organizados. Era necesario agrupar los elementos de algún modo de manera que se pudieran remarcar sus similitudes y se pudieran observar sus patrones y tendencias. El estudio de la química avanzó solo cuando los químicos consiguieron organizar los datos. El desarrollo de la tabla periódica se basó inicialmente en las propiedades de los elementos, y fue seguido de más avances en la química.

## ■ Distribución de los elementos en la tabla periódica

Los elementos químicos de la tabla periódica (Figura 3.1) se distribuyen siguiendo un orden de número atómico creciente. Esta distribución conduce a una **periodicidad**: la repetición de patrones de propiedades químicas y físicas que reflejan los cambios repetidos en la configuración electrónica. Propiedades físicas como los puntos de fusión y ebullición, propiedades atómicas como la energía de ionización, y propiedades químicas como la velocidad de reacción con el agua muestran, todas ellas, periodicidad.

Una fila horizontal de elementos de la **tabla periódica** se denomina **periodo**. Existen siete periodos principales (seis de los cuales se representan en la Figura 3.1). A lo largo de un periodo las propiedades químicas varían gradualmente desde las de los metales reactivos a las de los no metales reactivos, acabando con un no metal no reactivo (Tabla 3.1).

Una columna de elementos químicos de la tabla periódica se denomina **grupo**. Existen un total de dieciocho grupos: del 1 a 18. Los miembros del grupo 1 se denominan **metales alcalinos** y los elementos del grupo 17 se denominan **halógenos**. Todos los miembros del grupo 18 son gases no reactivos conocidos como **gases nobles**. Los gases nobles son monoatómicos, existen en forma de átomos y son muy poco reactivos, de modo que se han preparado muy pocos compuestos de estos elementos.

Los **metales de transición** forman un bloque de elementos entre los grupos 2 y 13, y todos ellos presentan propiedades químicas y físicas similares. En los metales de transición existen similitudes tanto horizontal como verticalmente, a diferencia de lo que ocurre en los grupos 1 y 2.

A continuación se resumen las propiedades de los metales de transición:

- puntos de fusión relativamente elevados, puntos de ebullición elevados y densidades altas
- prácticamente no reactivos frente al agua, aunque algunos reaccionan lentamente con el vapor (Capítulo 9)
- forman más de un catión estable (Capítulo 4) e iones complejos unidos mediante enlace covalente (Figura 3.3) (Capítulo 13)
- a menudo forman compuestos coloreados (Figura 3.4) y disoluciones coloreadas (Capítulo 13)
- a menudo actúan como catalizadores (Capítulos 6 y 7)
- se pueden combinar con otros metales de transición (y también con otros metales) para formar numerosas mezclas metálicas conocidas como aleaciones (Figura 3.5) (Capítulo 22 de la página web que acompaña a este libro).



(En el Capítulo 13 hay más información sobre los metales de transición y sus compuestos.)



Grupo

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

1 Hidrógeno  
H

2 Helio  
He

3 Litio  
Li

4 Berilio  
Be

5 Boro  
B

6 Carbono  
C

7 Nitrógeno  
N

8 Oxígeno  
O

9 Fluor  
F

10 Neón  
Ne

11 Sodio  
Na

12 Magnesio  
Mg

13 Aluminio  
Al

14 Silicio  
Si

15 Fósforo  
P

16 Azufre  
S

17 Cloro  
Cl

18 Argón  
Ar

19 Potasio  
K

20 Calcio  
Ca

21 Escandio  
Sc

22 Titanio  
Ti

23 Vanadio  
V

24 Cromo  
Cr

25 Manganeso  
Mn

26 Hierro  
Fe

27 Cobalto  
Co

28 Níquel  
Ni

29 Cobre  
Cu

30 Zinc  
Zn

31 Galio  
Ga

32 Germanio  
Ge

33 Arsénico  
As

34 Selenio  
Se

35 Bromo  
Br

36 Cripton  
Kr

37 Rubidio  
Rb

38 Estroncio  
Sr

39 Ytrio  
Y

40 Zirconio  
Zr

41 Niobio  
Nb

42 Molibdeno  
Mo

43 Tecnecio  
Tc

44 Rutenio  
Ru

45 Rodio  
Rh

46 Paladio  
Pd

47 Plata  
Ag

48 Cadmio  
Cd

49 Indio  
In

50 Estaño  
Sn

51 Antimonio  
Sb

52 Telurio  
Te

53 Yodo  
I

54 Xenón  
Xe

55 Cesio  
Cs

56 Bario  
Ba

72 Hafnio  
Hf

73 Tántalo  
Ta

74 Tungsteno  
W

75 Renio  
Re

76 Osmio  
Os

77 Iridio  
Ir

78 Platino  
Pt

79 Oro  
Au

80 Mercurio  
Hg

81 Talio  
Tl

82 Plomo  
Pb

83 Bismuto  
Bi

84 Polonio  
Po

85 Astató  
At

86 Radón  
Rn

Metales

No metales

Número atómico

Nombre

Símbolo

Xx

■ Figura 3.1 La tabla periódica, en la que se muestra la división entre metales y no metales

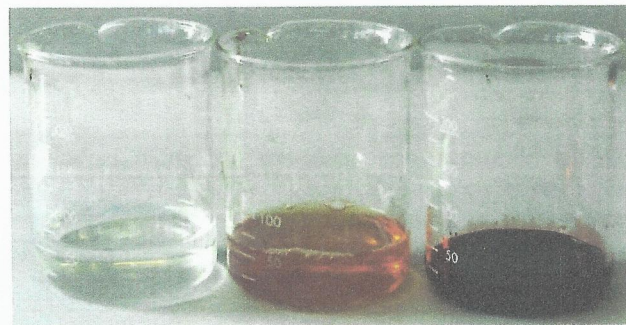
Elemento	Sodio	Magnesio	Aluminio	Silicio	Fósforo (blanco)	Azufre	Cloro	Argón
Apariencia	Metal plateado	Metal plateado	Metal plateado	Sólido plateado	Sólido blanco	Sólido amarillo	Gas verdoso	Gas incoloro
Distribución electrónica	2,8,1	2,8,2	2,8,3	2,8,4	2,8,5	2,8,6	2,8,7	2,8,8
Enlace y estructura	Red metálica gigante	Red metálica gigante	Red metálica gigante	Covalente gigante (tridimensional)	Molecular simple (P <sub>4</sub> )	Molecular simple (S <sub>8</sub> )	Molecular simple (Cl <sub>2</sub> )	Monoatómico (Ar)
Ion formado	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	—	P <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	—

■ Tabla 3.1 Propiedades de los elementos del periodo 3





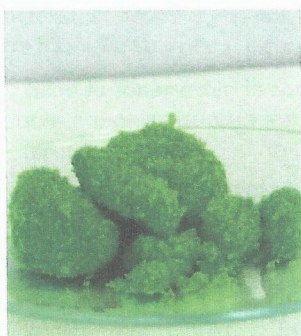
■ **Figura 3.2** Muestras de elementos del periodo 3: sodio, magnesio, aluminio, silicio, fósforo, azufre, cloro y argón



■ **Figura 3.3** De izquierda a derecha: iones tiocianato, iones de hierro(II) e iones complejos formados por la reacción entre los iones de hierro(II) y los iones tiocianato

■ **Figura 3.4**

Una muestra de cloruro de níquel hidratado,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; el níquel es un metal de transición



■ **Figura 3.5**

Moneda británica de £2 que muestra un anillo exterior de níquel-latón de color dorado compuesto por un 76% de cobre, un 20% de cinc y un 4% de níquel y un disco interior de cobre-níquel de color plateado compuesto por un 75% de cobre y un 25% de níquel



## ■ La distribución electrónica y la tabla periódica

Las propiedades químicas y físicas del elemento químico vienen determinadas por los electrones situados en la capa exterior o capa de valencia. La posición de un elemento químico en la tabla periódica está relacionada con su distribución electrónica. El número de periodo indica el número de capas en el átomo del elemento. Todos los elementos químicos del mismo periodo tienen el mismo número de capas. En los grupos 1 y 2, el número de electrones de valencia es igual al número del grupo. En los grupos del 13 al 18, el número de electrones de valencia es igual al número del grupo menos 10.

En la Figura 3.6 se muestra la relación entre la distribución electrónica de un elemento químico y el grupo y periodo en el que se encuentra. En la llamada «forma corta» de la tabla periódica se omiten los elementos de transición.

■ **Figura 3.6**

Forma corta de la tabla periódica, en la que se muestran los 20 primeros elementos químicos y sus distribuciones electrónicas

Grupo	1	2	13	14	15	16	17	18
Periodo	1							2
1	<b>H</b> 1							<b>He</b> 2
2	<b>Li</b> 2,1	<b>Be</b> 2,2	<b>B</b> 2,3	<b>C</b> 2,4	<b>N</b> 2,5	<b>O</b> 2,6	<b>F</b> 2,7	<b>Ne</b> 2,8
3	<b>Na</b> 2,8,1	<b>Mg</b> 2,8,2	<b>Al</b> 2,8,3	<b>Si</b> 2,8,4	<b>P</b> 2,8,5	<b>S</b> 2,8,6	<b>Cl</b> 2,8,7	<b>Ar</b> 2,8,8
4	<b>K</b> 2,8,8,1	<b>Ca</b> 2,8,8,2						

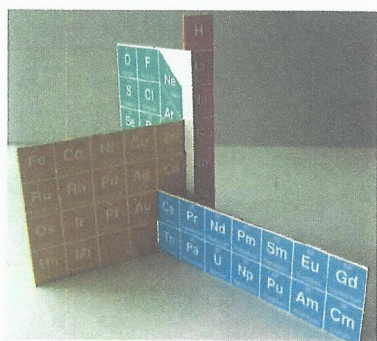
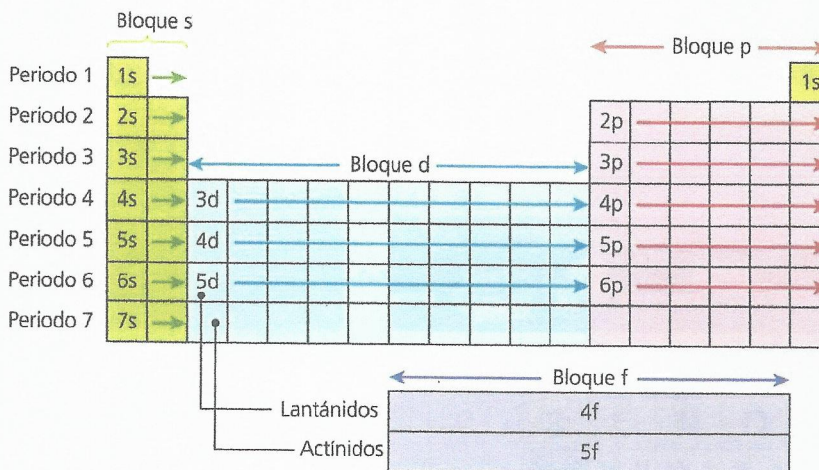
La tabla periódica se puede dividir en cuatro bloques de elementos (Figura 3.7), en función de sus distribuciones electrónicas (Capítulo 12):

- elementos del bloque s
- elementos del bloque p
- elementos del bloque d
- elementos del bloque f.



■ Figura 3.7

Diagrama en el que se representa el llenado electrónico de las subcapas de los periodos 1 a 7



■ Figura 3.8

Tabla periódica tridimensional simple

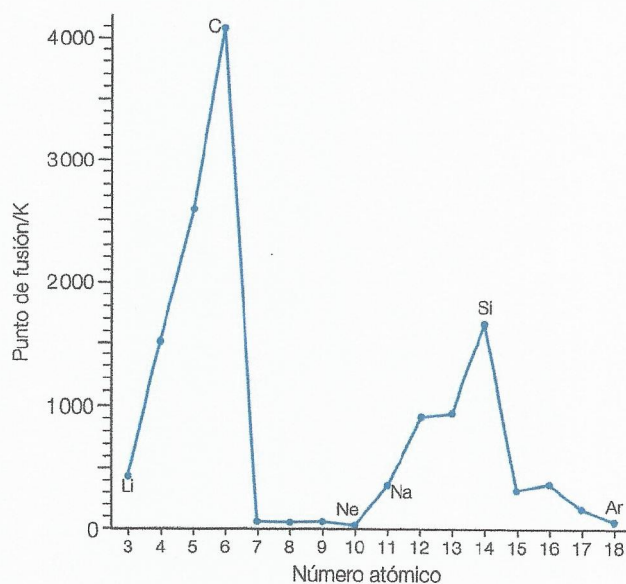
El bloque s está constituido por el hidrógeno, el helio y los grupos 1 (metales alcalinos) y 2. Todos los elementos del bloque s tienen un orbital s medio lleno ( $s^1$ ) o un orbital s completamente lleno ( $s^2$ ) en la capa más externa.

El bloque p está constituido por los grupos 13 a 18. Los bloques s y p se denominan colectivamente elementos del grupo principal. Cada elemento del bloque p tiene una configuración electrónica exterior que varía desde  $s^2p^1$  (grupo 13), pasando por  $s^2p^2$  (grupo 14) y hasta  $s^2p^6$  (los gases nobles del grupo 18).

El bloque d (Capítulo 13) está constituido por tres series de metales. Cada serie de metales del bloque d contiene diez metales con configuraciones electrónicas externas que van desde  $d^1s^2$  hasta  $d^{10}s^2$ .

En el extremo inferior de la tabla periódica hay dos series de metales conocidos como metales del bloque f, ya que contienen orbitales f que se van llenando. Las dos filas de la serie del bloque f se denominan, respectivamente, lantánidos y actínidos y cada una contiene 14 elementos.

El uso de una tabla periódica tridimensional simple permite visualizar claramente la clasificación de los elementos en bloques (Figura 3.8).



■ Figura 3.9 Gráfica que muestra la periodicidad en los puntos de fusión de los elementos

Se dice que la tabla periódica muestra la **periodicidad** de las propiedades físicas y químicas. La periodicidad es un término general que se refiere a un suceso que ocurre a intervalos regulares. Por ejemplo, un péndulo que se mueve libremente presenta periodicidad. La tabla periódica muestra periodicidad química tanto en los grupos (columnas) como en los periodos (filas). La tabla periódica se generó a partir de la ley periódica que afirma que muchas de las propiedades físicas y químicas, por ejemplo los puntos de fusión de los elementos (Figura 3.9), varían de forma regular cuando aumenta el número atómico. Si nos desplazamos desde los átomos con menor número atómico hasta los que tienen mayor número atómico, las propiedades de los elementos son similares a intervalos regulares de 2, 8, 18 y 32. Estos números corresponden al llenado de las cuatro primeras capas electrónicas. El término «tendencia periódica» describe el modo en que una propiedad aumenta o disminuye a lo largo de una serie de elementos de la tabla periódica, y puede hacer referencia a los cambios en las propiedades en un grupo o a través de un periodo.



## Naturaleza de la ciencia

## Obtención de pruebas de las teorías científicas mediante la realización y la comprobación de predicciones basadas en estas teorías

## Tríadas de Döbereiner

En 1829 el químico alemán Johann Döbereiner (1780-1849) observó que, en los grupos con tres elementos químicos similares, la masa atómica relativa del elemento central era aproximadamente el promedio de las de los otros dos. En la Figura 3.10 se muestran dos de las tríadas de Döbereiner.

## Las octavas de Newlands

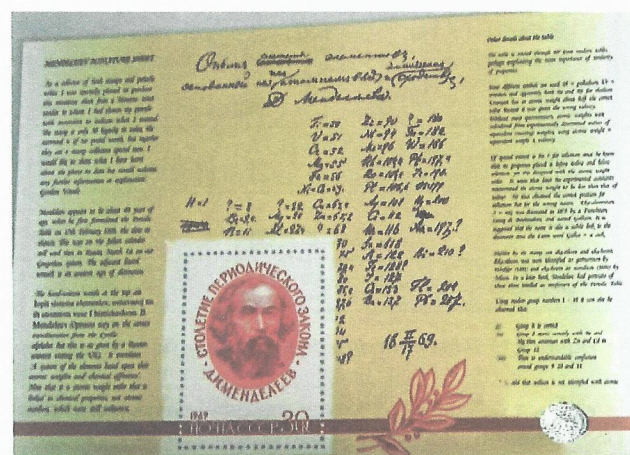
En 1864 el químico británico John Newlands (1837-1898) descubrió que si los elementos se ordenaban según valores crecientes de la masa atómica relativa, aparecía un patrón (Figura 3.11). Empezando por cualquier elemento dado, el octavo elemento contado a partir de este era, como decía el propio Newlands, «una especie de repetición del primero», de modo que denominó a esta repetición «ley de las octavas» por su similitud con una escala musical. La ley de las octavas de Newlands coloca algunos elementos muy distintos en la misma columna, por ejemplo el fósforo y el manganeso o el hierro y el azufre. El patrón se rompe si se amplía la lista de elementos. Esta supuesta ley fue objeto de mofa en su época, pero sentó las bases para la obra posterior de Mendeleev.

Li litio 6,9	Cl cloro 35,5
Na sodio 23,0	Br bromo 79,9
K potasio 39,1	I yodo 126,9

■ Figura 3.10  
Dos de las tríadas de Döbereiner

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

■ Figura 3.11 Las octavas de Newlands



■ Figura 3.12 Colección en miniatura que incluye un sello (en la parte central) conmemorativo de la publicación de la primera tabla periódica de Mendeleev en 1869

## La tabla periódica de Mendeleev

Dimitri Mendeleev (1834-1907) (Figura 3.12) fue un químico ruso que distribuyó los elementos químicos conocidos en una tabla según su masa atómica (en la época conocida como peso atómico) relativa creciente; es decir, de manera similar a Newlands pero, para obtener una mejor periodicidad química, dejó espacios para los elementos todavía no descubiertos. Realizó predicciones para las propiedades químicas y físicas de cinco elementos químicos «ausentes» basándose en las propiedades de los elementos vecinos. Posteriormente se comprobó la exactitud de las predicciones tras el descubrimiento del germanio (Tabla 3.2), el galio, el escandio, el francio y el tecnecio.

■ Tabla 3.2  
Una selección de predicciones sobre el germanio realizada por Mendeleev

	Predicción de las propiedades del eka-silicio, Es (predichas por Mendeleev en 1871)	Propiedades del germanio, Ge (descubierto por Winkler en 1886)
Masa atómica relativa	72	72,6
Densidad	5,5 g cm <sup>-3</sup>	5,47 g cm <sup>-3</sup>
Apariencia	Metal gris sucio	Metal gris lustroso (brillante)
Con el aire	Formará un polvo blanco, EsO <sub>2</sub> , al calentarse	Da lugar a un polvo blanco, GeO <sub>2</sub> , al calentarse
Con los ácidos	Solo una reacción ligera	No hay reacción con el sulfúrico diluido o con el ácido clorhídrico
Propiedades del óxido, MO <sub>2</sub>	Punto de fusión muy elevado y 4,7 veces más denso que el agua	Punto de fusión muy elevado y 4,7 veces más denso que el agua
Propiedades del cloruro, MCl <sub>4</sub>	Líquido, punto de ebullición menor de 100 °C	Líquido, punto de ebullición a 86 °C



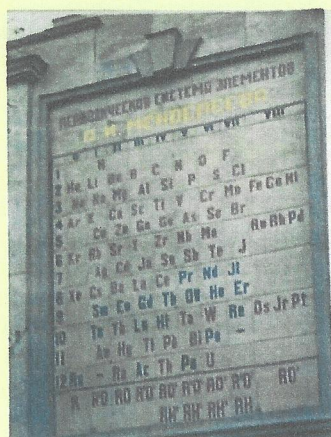
## Enlace con la teoría del conocimiento

Mendeleev es un buen ejemplo de «persona audaz», ya que invitó a los químicos a comprobar y a desmentir potencialmente sus predicciones mediante pruebas o experimentos. El requisito de que una hipótesis científica se pueda comprobar mediante pruebas o experimentos fue propuesto por el filósofo Karl Popper como el «criterio de demarcación» de las ciencias experimentales, porque separa el conocimiento científico de las demás formas de conocimiento. Una hipótesis que no está sujeta a la posibilidad de ser comprobada empíricamente no pertenece al dominio de la ciencia. La tabla periódica de Mendeleev (Figura 3.13) se conoce como la «forma corta» y todavía se emplea en Rusia y en los antiguos países comunistas. Su tabla está dividida en ocho grupos y, con excepción del octavo, cada uno de los grupos está dividido a su vez en dos subgrupos, A y B. Esta forma de la tabla periódica presenta algunos inconvenientes; por ejemplo, el manganeso está clasificado con los halógenos, con los que tiene muy poco en común. Debemos tener en cuenta que en aquella época se desconocía la estructura de los átomos y muchos elementos todavía no habían sido descubiertos, en particular los gases nobles. Mendeleev también tuvo que corregir algunas masas atómicas relativas que se habían determinado de forma incorrecta.

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8
Subgrupo	A B	A B	A B	A B	A B	A B	A B	
1r periodo	H							
2º periodo	Li	Be	B	C	N	O	F	
3r periodo	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4º periodo	K Cu	Ca Zn	— —	Ti *	V As	Cr Se	Mn Br	Fe Co Ni
5º periodo	Rb Ag	Sr Cd	Y In	Zr Sn	Nb Sb	Mo Te	— I	Ru Rh Pd
6º periodo	Cs Au	Ba Hg	La Tl	— Pb	Ta Bi	W —	— —	Os Ir Pt
7º periodo	—	—	—	Th	—	U		

■ Figura 3.13 Tabla periódica de Mendeleev (forma modernizada)

■ Figura 3.14  
Una versión  
conmemorativa de  
la tabla periódica de  
Mendeleev



La tabla periódica que se muestra en la Figura 3.14 está grabada en el muro del edificio de cuatro pisos en el que trabajó Mendeleev desde 1893. Se erigió en 1934 para celebrar el centenario de su nacimiento. El título está escrito en caracteres cirílicos rusos y dice: «Sistema periódico de elementos, D.I. Mendeleev». Los elementos cuyos símbolos están pintados de azul fueron descubiertos entre la muerte de Mendeleev, en 1907, y 1934. Se dejaron espacios para el francio y el astato, todavía por descubrir. La letra J representa el yodo y la A representó el argón hasta 1958. En el extremo inferior de la tabla periódica se encuentran los grupos de fórmulas para los hidruros y los óxidos, lo que subraya que la tabla se basa en propiedades químicas.

18 <b>Ar</b> 39,95	19 <b>K</b> 39,10
52 <b>Te</b> 127,60	53 <b>I</b> 126,90

■ Figura 3.15  
Datos atómicos para el  
argón y el potasio, y para  
el telurio y el yodo

La tabla periódica de Mendeleev se basaba en las masas atómicas relativas y en las propiedades químicas de los elementos y su trabajo. Hay que tener en cuenta que su trabajo se llevó a cabo antes de que se conociera la estructura electrónica de los átomos. En 1869 hubo que poner dos elementos en la lista en orden *incorrecto* atendiendo a sus masas atómicas relativas para que pudieran encajar en el grupo correcto según sus propiedades químicas (Figura 3.15).

La masa atómica relativa del yodo es menor que la del telurio, por tanto se debe colocar en el grupo 6 de la tabla de Mendeleev; sin embargo, él lo colocó en el grupo 7 porque presenta claramente propiedades similares a las de los demás halógenos. El descubrimiento de los gases nobles introdujo una inversión similar de masas atómicas relativas entre el argón y el potasio.





Figura 3.16  
Henry Moseley

El químico británico Henry Moseley (1887-1915) estableció una nueva base para la ordenación de los elementos en la tabla periódica (Figura 3.16), a partir del estudio de los rayos X emitidos cuando se bombardeaban con electrones los átomos de distintos elementos metálicos. Moseley descubrió una relación simple entre la frecuencia de los rayos X y el número (de protones) atómico (Figura 3.17).

A partir de los resultados obtenidos, Moseley sugirió que al pasar de un elemento al siguiente, al átomo se le añadía un único protón (y por tanto un único electrón). De este modo, el número atómico pasó a ser una propiedad de los átomos más fundamental que la masa atómica relativa. Cuando los elementos se ordenan en función del número atómico los problemas debidos a estar «en orden incorrecto», por ejemplo el caso del yodo y del telurio, desaparecen. Moseley publicó sus resultados en 1914, pero falleció en la Primera Guerra Mundial.

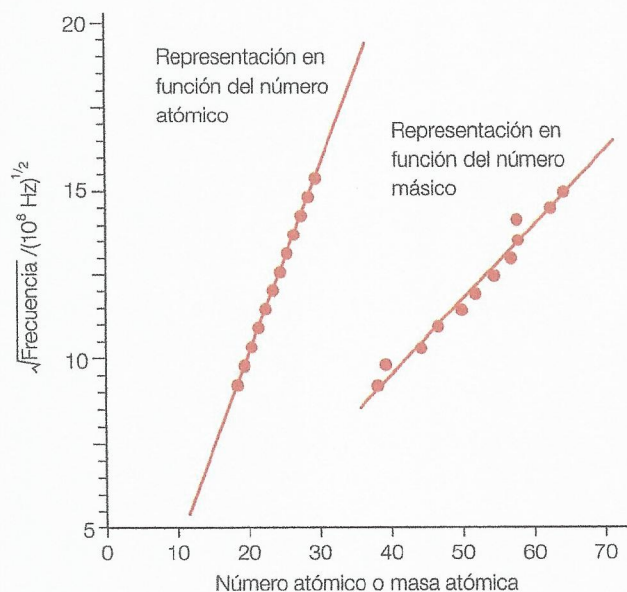


Figura 3.17 Algunos de los resultados de Moseley para los espectros de rayos X de diversos metales



## Desarrollo de la tabla periódica

El desarrollo de la tabla periódica tuvo lugar a lo largo de varios años e involucró a muchos científicos, procedentes de distintos países que colaboraron entre sí sentando unos las bases del trabajo y las ideas de los otros. Los primeros intentos de clasificación de los elementos se debieron a Döbereiner («ley de las tríadas») y Newlands («ley de las octavas»). Mendeleev fue el primer químico que diseñó una tabla periódica con todos los elementos conocidos hasta la fecha y que utilizó esta tabla para predecir las propiedades de elementos todavía desconocidos. La tabla de Mendeleev ha sido modificada a la luz de los resultados de la investigación realizada por Rutherford y Moseley, ya que los descubrimientos sobre las partículas subatómicas les llevaron a darse cuenta de que los elementos se debían ordenar según su número atómico.

### Enlace con la teoría del conocimiento

¿Qué papel desempeñaron el razonamiento inductivo y el deductivo en el desarrollo de la tabla periódica?

El razonamiento inductivo consiste en partir de algunos casos particulares para llegar a una regla general. El razonamiento deductivo parte de un supuesto general. En la ciencia se emplean frecuentemente tanto uno como otro.

Cuando los químicos estudiaron las propiedades de los elementos, descubrieron que muchos eran conductores de la electricidad en estado sólido, brillantes (cuando se pulían) y maleables. Se trata de una definición empírica de los elementos que actualmente denominamos metales. Este es un ejemplo simple de razonamiento inductivo.

Mendeleev ordenó los elementos según su masa atómica y fue capaz de predecir las propiedades químicas y físicas de elementos que todavía no se habían descubierto. Esto fue posible mediante la observación de las propiedades de los elementos anteriores y posteriores al elemento en cuestión dentro del mismo grupo. Este es un ejemplo simple de razonamiento deductivo.



### Enlace con la teoría del conocimiento

*El poder predictivo de la tabla periódica de Mendeleev ilustra la naturaleza «audaz» de la ciencia. ¿Cuál es la línea de demarcación entre las afirmaciones de los científicos y los pseudocientíficos?*

Karl Popper fue el primer filósofo de la ciencia que identificó el «problema de la demarcación», es decir, el problema de encontrar un criterio para distinguir entre la ciencia empírica y la pseudociencia. La contribución más importante de Popper a la filosofía de la ciencia fue su idea de que una afirmación científica se debe poder comprobar y desmentir potencialmente mediante pruebas o experimentos.

Un claro ejemplo de ciencia empírica es la comprobación del modelo del «pudín de pasas» de Thomson mediante el experimento de la lámina de oro de Rutherford. Sin embargo, algunas teorías supuestamente científicas, como por ejemplo la teoría de cuerdas, no se pueden comprobar experimentalmente.

La línea de demarcación entre la ciencia y la pseudociencia se puede establecer no tanto por lo que es la ciencia en sí, sino más bien por lo que hacen los científicos. La ciencia consiste en un conjunto de métodos destinados a comprobar hipótesis y desarrollar teorías y, si la teoría es adoptada por la comunidad científica, existen muchas probabilidades de que sea ciencia.

### Aplicación: El uso de la tabla periódica en otras disciplinas

La tabla periódica de los elementos ha tenido una profunda influencia en el desarrollo de la química y la física modernas, incluyendo la mecánica cuántica. Los físicos suelen estar interesados en la estructura nuclear y las reacciones nucleares. La tabla periódica se puede utilizar para establecer el número de protones (número atómico) y de neutrones (a través de la masa isotópica relativa) de un isótopo concreto de un elemento.

Un biólogo puede usar la tabla periódica de la misma manera que un químico. Se puede usar para encontrar elementos con propiedades químicas similares, predecir fórmulas químicas, predecir las cargas de los iones simples, o predecir las propiedades físicas y químicas. Además, las masas atómicas relativas se pueden usar en los cálculos relacionados con el concepto de mol.

1 Investiga sobre las formas alternativas de la tabla periódica, incluyendo las formas espirales.

### ■ El número de periodo

El número de periodo indica el nivel energético (capa) externo que está ocupado por electrones. En la tabla periódica hay siete periodos.

#### Los periodos cortos

En el periodo 1 se llena el orbital  $1s$  ( $n = 1$ ). En el periodo 1 están el hidrógeno ( $1s^1$ ) y el helio ( $1s^2$ ).

En el periodo 2 se llenan los orbitales de la capa  $n = 2$ . El periodo 2 está constituido por ocho elementos que van desde el litio ( $1s^2 2s^2$ ) hasta el neón ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ). El orbital  $2s$  se llena primero y a continuación se llena el orbital  $2p$ .

En el periodo 3 ( $n = 3$ ) se llena primero el orbital  $3s$ , seguido de los orbitales  $3p$ . El periodo 3 consta de ocho elementos, desde el sodio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) hasta el argón ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ).

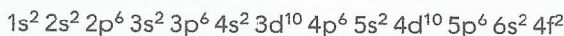
#### Los periodos largos

En el periodo 4 aparecen los orbitales  $4s$ ,  $3d$  y  $4p$ . El periodo 4 está constituido por 18 elementos que van desde el potasio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ) al criptón ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ ). Entre los elementos del periodo 4 se encuentra un conjunto de los elementos del grupo d (metales de transición).

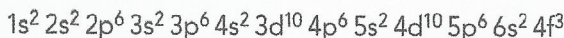
En el nivel energético (capa) externo de los elementos del periodo 5 aparecen los orbitales  $5s$ ,  $4d$  y  $5p$ . El periodo 5 está constituido por 18 elementos que van desde el rubidio al xenón.

En el nivel energético (capa) de los elementos del periodo 6 aparecen los orbitales  $6s$ ,  $4f$ ,  $5d$  y  $6p$ . El periodo 6 está constituido por 32 elementos. Una de las series de 15 elementos, los lantánidos, se ha eliminado de este periodo y se ha colocado en el extremo inferior de la tabla periódica. Los lantánidos también se denominan tierras raras y tienen numerosos usos industriales.

Los lantánidos son muy similares desde el punto de vista químico porque tienen las mismas configuraciones electrónicas en los dos niveles energéticos más externos, mientras que las diferencias se producen en los niveles energéticos más internos siguientes. Por ejemplo, la configuración electrónica del cerio (Ce) es:



y la del praseodimio (Pr) es:



La única diferencia entre estas dos configuraciones se encuentra en el número de electrones  $4f$ . Los niveles energéticos quinto y sexto de ambos elementos contienen el mismo número de electrones.



En el nivel energético (capa) externo de los elementos del periodo 7 aparecen los orbitales 7s, 5f, 6d y 7p. El periodo 6 está constituido por 32 elementos. El número de elementos del periodo 7 ha ido aumentando gradualmente debido al descubrimiento de nuevos elementos radiactivos.

Una de las series de 15 elementos, los actínidos, se ha eliminado de este periodo y se ha colocado en el extremo inferior de la tabla periódica. El uranio es actínido.

La relación entre el nivel energético principal y el periodo de la tabla periódica es simple: el número de un periodo de la tabla periódica es el mismo que el número del nivel energético principal ( $n$ ) más elevado de los átomos de esa fila (es decir, el nivel energético principal ocupado por sus electrones de valencia). Así, los elementos del periodo 4 tienen un nivel energético principal máximo de 4, mientras que los electrones de valencia de los elementos del periodo 7 tienen un nivel energético principal 7.

El número de electrones de valencia de un átomo se puede deducir a partir de su posición en la tabla periódica. Para el bloque s (grupos 1 y 2), el número de electrones de valencia es igual al número del grupo. Para el bloque p (grupos 13 a 18), el número de electrones de valencia es igual al número del grupo menos 10. Para el bloque d (grupos 3 a 12), el número de electrones es igual al número del grupo (incluye tanto a los electrones s como a los d). Para el bloque f esto incluye a todos los electrones s, d y f.

Por ejemplo, el sodio está en el grupo 1 con una configuración  $[\text{Ne}] 3s^1$  y tiene un único electrón de valencia; el selenio está en el grupo 16 con la configuración  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$  y tiene seis electrones de valencia, y el cobalto está en el grupo 9, con la configuración  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$  y tiene nueve electrones de valencia.

### Ejemplo resuelto

Deduce el número de electrones de valencia de un átomo de plomo y el número de capas electrónicas (niveles energéticos) de un átomo de estroncio. Razona tu respuesta en términos de las posiciones de estos elementos en la tabla periódica.

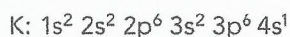
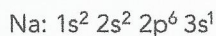
El plomo es un elemento del grupo 14 de la tabla periódica. Por tanto, hay  $14 - 10 = 4$  electrones en la capa de valencia.

El estroncio es un elemento del periodo 5 de la tabla periódica. Por tanto, un átomo de estroncio tiene cinco capas electrónicas (niveles energéticos).

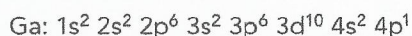
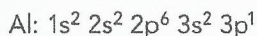


## Deducción de la configuración electrónica a partir de la posición del elemento en la tabla periódica y viceversa

Los elementos de la tabla periódica están distribuidos en grupos formados por elementos que tienen configuraciones electrónicas similares. Por ejemplo, todos los elementos del grupo 1 son metales y la capa externa o capa de valencia (con el máximo valor de  $n$ ) de cada elemento tiene un único electrón:



Por tanto, la configuración electrónica general de la capa de valencia para los elementos del grupo 1 es  $ns^1$ . De forma análoga, todos los elementos del grupo 13 tienen tres electrones en su capa más externa o capa de valencia.



Por tanto, la configuración electrónica general de la capa de valencia de los elementos del grupo 13 es  $ns^2 np^1$ . Los electrones del nivel energético más externo son los electrones de valencia y están relacionados con los enlaces. La posición de un elemento de la tabla periódica se puede deducir a partir de la configuración electrónica de su capa más externa.

### Ejemplos resueltos

La configuración electrónica del átomo de magnesio es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . Deduce su posición en la tabla periódica.

La configuración más externa o de valencia es  $3s^2$ , por tanto, el magnesio es un elemento del bloque s. El número cuántico principal, o número de capa, de 3 ( $n = 3$ ) proporciona el periodo, mientras que el número de electrones de valencia, 2, indica el grupo. Así, el magnesio está en el periodo 3 y el grupo 2 de la tabla periódica.



Deduce la configuración electrónica de un elemento X que está en el grupo 2 y el periodo 3 de la tabla periódica.

La configuración de valencia del elemento X es  $3s^2$ , por tanto, su configuración electrónica completa es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ .

Deduce la configuración electrónica de la capa de valencia de los átomos de galio y de plomo.

El galio es un elemento del grupo 13 y el periodo 4 de la tabla periódica. Por tanto, la configuración electrónica de la capa de valencia es  $4s^2 4p^1$ . El plomo es un elemento del grupo 14 y el periodo 6 de la tabla periódica. Por tanto, la configuración electrónica de la capa de valencia es  $6s^2 6p^2$ .

- 2 Deduce las configuraciones electrónicas de los elementos siguientes: X está en el grupo 2 y el periodo 3, Y está en el grupo 15 y el periodo 2, y Z está en el grupo 18 y el periodo 3.
- 3 Identifica la posición en la tabla periódica de los elementos P (...  $3s^2 3p^6$ ), Q (...  $4s^2 4p^5$ ) y R (...  $3s^2 3p^6 4s^2$ ).

## ■ Tipos de elementos

### Metales

Es útil clasificar los elementos en tres categorías: metales, no metales y metaloides. Las propiedades químicas de los metales dependen de la capacidad que tiene el átomo para perder uno o más electrones para formar iones positivos, un proceso que tiene lugar durante las reacciones químicas en las que intervienen metales. Las propiedades físicas, como la dureza y el punto de fusión, varían considerablemente entre los distintos metales. Los del grupo 1 son blandos y presentan puntos de fusión bajos, mientras que los metales de transición son duros y presentan puntos de fusión elevados. Otras propiedades físicas son características de todos los metales en general; por ejemplo, todos son lustrosos (brillantes cuando se pulen), maleables (se pueden martillar hasta obtener láminas finas) y dúctiles (se pueden estirar hasta obtener alambres). Todos los metales son excelentes conductores de la electricidad y del calor (energía térmica). La conductividad eléctrica decrece lentamente con la temperatura.

### No metales

Los elementos no metálicos tienen propiedades físicas opuestas a las de los metálicos: son apagados (no brillan), quebradizos (se rompen bajo tensión), no se pueden estirar hasta obtener alambres (no son dúctiles) y no se pueden martillar hasta obtener láminas finas (no son maleables). Los no metales, con excepción del grafito, no son conductores de la electricidad (son aislantes).

### Metaloides

Existen unos cuantos elementos, los metaloides, cuyas propiedades corresponden tanto a metales como a no metales. Los metaloides son malos conductores de la electricidad y su conductividad aumenta a medida que lo hace la temperatura, viéndose notablemente afectada por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas. El silicio y el germanio son buenos ejemplos de metaloides y se utilizan en los dispositivos que llevan semiconductores, como los chips de silicio de los microprocesadores.

En la Figura 3.18 se muestra la posición en la tabla periódica de los metales, los no metales y los metaloides. Fíjate en que la celda del carbono se ha sombreado menos porque los dos alótropos más frecuentes del carbono, el diamante y el grafito, tienen distintas conductividades eléctricas. El grafito es un conductor moderado de la electricidad y se clasifica como metaloide. El diamante no es conductor de la electricidad (es un aislante) y se clasifica como no metal.

Uno de los criterios para la clasificación de un elemento como metal, no metal o metaloide es el comportamiento ácido-base del óxido. En general, los metales forman óxidos básicos, los no metales forman óxidos ácidos y los metaloides forman óxidos anfóteros. Los óxidos básicos reaccionan con los ácidos, los óxidos ácidos reaccionan con las bases y los óxidos anfóteros reaccionan tanto con los ácidos como con las bases.



**Figura 3.18**  
Posiciones de los metales,  
los no metales y los  
metaloides en la tabla  
periódica

El carácter metálico disminuye

Metal

Metaloides

No metal

El carácter metálico aumenta

Li	Be											Ne
Na	Mg											Ar
K	Ca											Kr
Rb	Sr											Xe
Cs	Ba											Rn
Fr	Ra											

Elementos del bloque d y el bloque f

B	C	N	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I
Tl	Pb	Bi	Po	At

### Naturaleza de la ciencia

### Búsqueda de patrones: síntesis de nuevas sustancias basada en la reactividad de los elementos

Los gases nobles tienen las subcapas s y p completamente llenas. Todos los miembros del grupo 18 poseen primeras energías de ionización elevadas y muestran la disminución esperada a medida que descendemos en el grupo, ya que el aumento en el efecto de apantallamiento electrónico supera al aumento de la carga nuclear. Los gases nobles tienen configuraciones electrónicas estables y, por ello, se denominaron en un principio gases inertes.

En 1962 Neil Bartlett estableció la hipótesis de que la energía de ionización del xenón, el gas noble no radiactivo más grande, podría ser lo suficientemente baja como para que este elemento formara compuestos. Bartlett escogió el flúor para hacerlo reaccionar con el xenón, ya que el flúor es el elemento con la electronegatividad más elevada, lo que proporciona una fuerte afinidad por los electrones. En 1962 Bartlett sintetizó el primer compuesto de gas noble mediante la reacción del xenón con el compuesto  $\text{PtF}_6$ , que contiene flúor. La fórmula del compuesto obtenido fue  $\text{XePtF}_6[\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-]$ . Bartlett también demostró que el xenón se podía combinar directamente para formar los compuestos moleculares  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  y  $\text{XeF}_6$ .

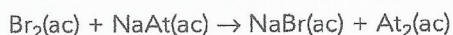
### Establecimiento de predicciones sobre las propiedades de un elemento

Los patrones en la distribución de los elementos en la tabla periódica se pueden usar para predecir sus propiedades e interpretar datos.

#### Reactividad

El flúor, en el extremo superior del grupo 17, es el elemento más reactivo. El astato, en el extremo inferior, es el menos reactivo. El astato es poco abundante y radiactivo pero, aun así, se pueden establecer predicciones sobre sus reacciones y sus propiedades físicas. El astato no debería reemplazar a ninguno de los demás halógenos de sus compuestos.

En una disolución de astato de sodio, el astato debería ser reemplazado por el flúor, el cloro, el bromo o el yodo. Por ejemplo:



#### Propiedades físicas

En la Tabla 3.3 se muestran los puntos de fusión del grupo 17 de elementos excepto el de uno de ellos, que falta.

Grupo 17 de elementos (halógenos)	Punto de ebullición/°C
Flúor	-188
Cloro	-34
Bromo	59
Yodo	184
Astato	—

**Tabla 3.3**  
Puntos de fusión de los  
halógenos

Los puntos de fusión del grupo muestran un patrón o tendencia, por tanto es posible predecir que el punto de ebullición del astato es aproximadamente 380 °C. Podemos hacer lo mismo con otras propiedades físicas, como los puntos de fusión, y con propiedades atómicas, como la primera energía de ionización.



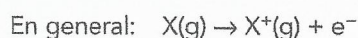
- 4 Representa gráficamente los puntos de fusión, los valores de la afinidad electrónica y las primeras energías de ionización de los halógenos flúor, cloro, bromo y yodo (elementos del grupo 17). Extrapolas las curvas (suaves) para estimar los valores correspondientes al astato. Compara los valores que has obtenido con los de las páginas 7 y 8 del *Apéndice de datos de Química IB*.

## 3.2 Tendencias periódicas

*Los elementos muestran tendencias en sus propiedades físicas y químicas a lo largo de periodos y grupos*

### Primera energía de ionización

La **primera energía de ionización** es la energía mínima necesaria para arrancar un mol de electrones de un mol de átomos gaseosos (en condiciones termodinámicas normales de 25 °C y 1 atm).



Por ejemplo, la primera energía de ionización del hidrógeno viene dada por la siguiente ecuación:



La cantidad de energía necesaria para llevar a cabo este proceso para un mol de átomos de hidrógeno es 1 310 kilojulios.

A los átomos de los distintos elementos les corresponden, a su vez, distintos valores de la primera energía de ionización.

### Electronegatividad

La **electronegatividad** de un átomo es la capacidad o el poder de un átomo de un enlace covalente de atraer hacia sí pares de electrones compartidos. Cuanto mayor es la electronegatividad de un átomo, mayor es su capacidad de atraer hacia sí pares compartidos de electrones.

Los valores de la electronegatividad se basan por lo general en la escala de Pauling, en la que se le asigna al flúor, el átomo más electronegativo, un valor de 4,0 y, al francio, el elemento menos electronegativo, el valor 0,7. Los valores correspondientes a todos los demás elementos se encuentran entre estos dos extremos. Fíjate en que los valores de la electronegatividad son números puros, sin unidades.

## ■ Tendencias en las propiedades de los elementos del grupo 1 y del grupo 17

### Tendencias en los radios atómicos e iónicos

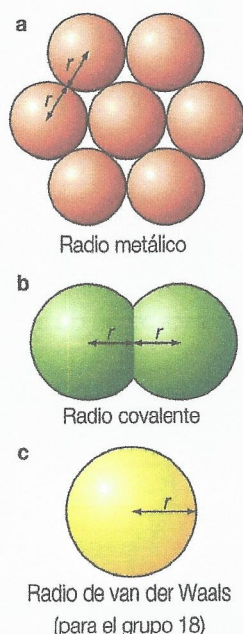
A la derecha de la tabla periódica, el radio atómico se define como la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos unidos mediante enlace covalente (Figura 3.19). Por ejemplo, la longitud de enlace de una molécula de cloro (la distancia entre dos núcleos de cloro) es 0,199 nm. En consecuencia, el radio atómico del cloro es  $\frac{1}{2} \times 199 = 99 \text{ pm}$  (1 picómetro [pm] =  $10^{-12} \text{ m}$ ; 1 nanómetro [nm] =  $10^{-9} \text{ m}$ ). A la izquierda de la tabla periódica, el radio atómico es el del átomo en la red metálica (el radio metálico). En los gases nobles, el radio atómico es el del átomo aislado (el radio de van der Waals).

En general, el radio atómico de un átomo está determinado por el equilibrio entre dos factores opuestos:

- el efecto de apantallamiento debido a los electrones de la capa o capas internas: este efecto hace que el radio atómico sea mayor. El efecto de apantallamiento es el resultado de la repulsión entre los electrones de la capa interna y los de la capa externa o de valencia.
- la carga nuclear (debida a los protones): es una fuerza atractiva que tira de los electrones para acercarlos al núcleo. Cuando la carga nuclear aumenta, el radio atómico disminuye.

Sin embargo, cuando descendemos por un grupo de la tabla periódica, se produce un *aumento* del radio atómico a medida que aumenta la carga nuclear (Tablas 3.4 y 3.5 y Figuras 3.20 y 3.21). Este aumento es consecuencia de dos factores:

- el aumento del número de capas electrónicas completas entre los electrones externos (electrones de valencia) y el núcleo
- el efecto de apantallamiento de los electrones externos por parte de los electrones internos.

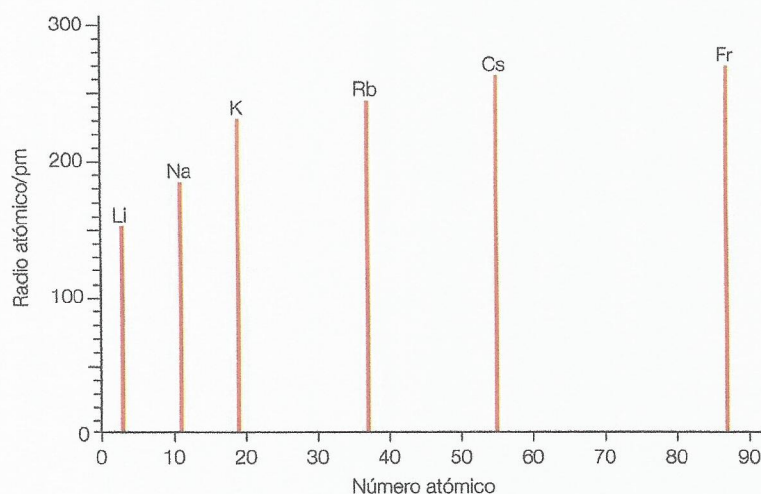


■ **Figura 3.19**  
Radio atómico



Átomo	Número atómico	Radio atómico/pm
Li	3	152
Na	11	186
K	19	231
Rb	37	244
Cs	55	262
Fr	87	270

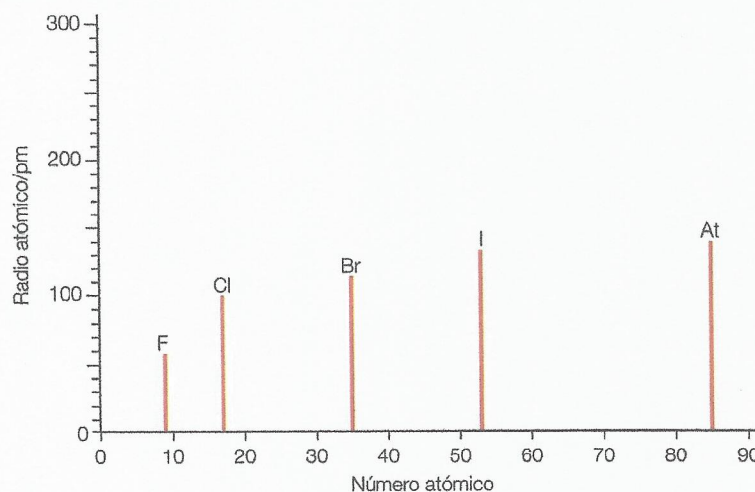
■ Tabla 3.4 Variación del radio atómico en el grupo 1



■ Figura 3.20 Diagrama de barras que muestra la variación de los radios atómicos en el grupo 1

Átomo	Número atómico	Radio atómico/pm
F	9	58
Cl	17	99
Br	35	114
I	53	133
At	85	140

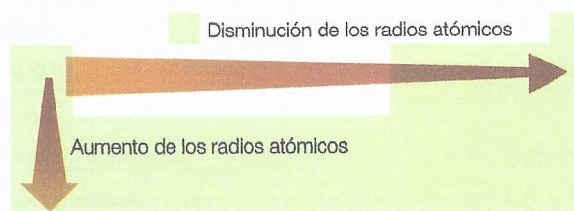
■ Tabla 3.5 Variación del radio atómico en el grupo 17



■ Figura 3.21 Diagrama de barras que muestra la variación de los radios atómicos en el grupo 17

Cuando descendemos por un grupo, tanto la carga nuclear como el efecto de apantallamiento aumentan. Sin embargo, los electrones externos ocupan nuevas capas, por tanto, aunque el núcleo gane protones, los electrones no solo están más lejos, sino que, además, están más apantallados por una capa adicional de electrones (Figura 3.22).

■ Figura 3.22  
Resumen de las  
tendencias en la  
periodicidad de  
los radios atómicos  
de la tabla periódica



Cuando descendemos por un grupo, los **radios iónicos** de la misma carga también aumentan por el mismo motivo anterior (Tablas 3.6 y 3.7). En un compuesto iónico cristalino, los radios iónicos son los radios de los iones (Figura 3.23).



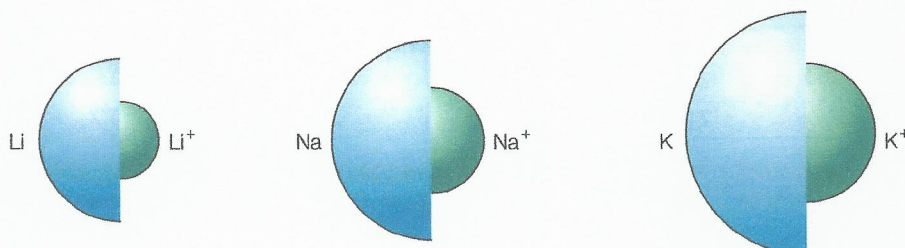
Ion	Número atómico	Radio iónico/pm
Li <sup>+</sup>	3	68
Na <sup>+</sup>	11	98
K <sup>+</sup>	19	133
Rb <sup>+</sup>	37	148
Cs <sup>+</sup>	55	167
Fr <sup>+</sup>	87	No hay datos

■ **Tabla 3.6** Variación del radio iónico en el grupo 1

Ion	Número atómico	Radio iónico/pm
F <sup>-</sup>	9	133
Cl <sup>-</sup>	17	181
Br <sup>-</sup>	35	196
I <sup>-</sup>	53	219
At <sup>-</sup>	85	No hay datos

■ **Tabla 3.7** Variación del radio iónico en el grupo 17■ **Figura 3.23**

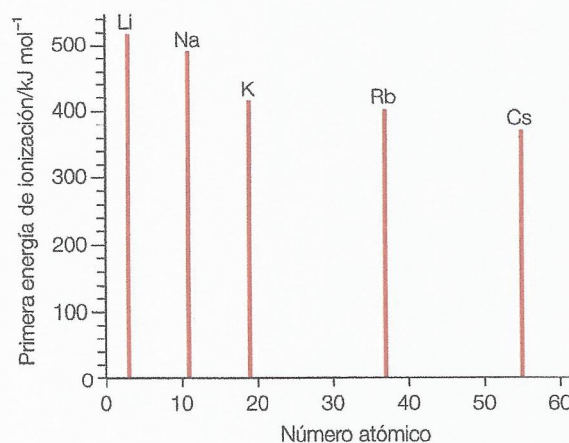
Tamaños relativos de los átomos e iones de los metales del grupo 1



## Tendencias en la primera energía de ionización

Cuando descendemos por un grupo, el radio atómico aumenta a medida que se añaden capas electrónicas adicionales, lo que provoca a su vez que aumente el efecto de apantallamiento. Cuanto más lejos del núcleo se encuentra la capa externa o de valencia, menor es la fuerza atractiva ejercida por los protones del núcleo. Por tanto, es más fácil arrancar un electrón externo y la energía de ionización es menor. Así, dentro de un mismo grupo, las primeras energías de ionización disminuyen a medida que descendemos en el grupo. Esta tendencia se muestra en la Tabla 3.8 y en la Figura 3.24.

Átomo	Número atómico	Primera energía de ionización/kJ mol <sup>-1</sup>
Li	3	519
Na	11	494
K	19	418
Rb	37	402
Cs	55	376

■ **Tabla 3.8** Variación de la primera energía de ionización en el grupo 1■ **Figura 3.24** Diagrama de barras que muestra la variación de la primera energía de ionización en el grupo 1

### Perspectivas adicionales

## Carga nuclear efectiva

El concepto de carga nuclear efectiva proporciona otra manera de explicar las diferencias en la energía de ionización.

## Tendencias en la electronegatividad

Generalmente, los valores de la electronegatividad disminuyen cuando descendemos en un grupo. Podemos encontrar tendencias claras de disminución de la electronegatividad en el grupo 1 (metales alcalinos, Tabla 3.9) y en el grupo 17 (halógenos, Tabla 3.10). Podemos interpretar la electronegatividad como una medida del carácter metálico o no metálico. La disminución de la electronegatividad al descender por un grupo indica a su vez un descenso del carácter no metálico y un ascenso del carácter metálico.



La disminución de la electronegatividad al descender por los grupos 1 y 17 se puede explicar mediante el aumento del radio atómico. Este aumento provoca, a su vez, un aumento de la distancia entre el núcleo y los pares de electrones compartidos, de manera que la fuerza atractiva disminuye. La carga nuclear aumenta a medida que descendemos por un grupo, pero es contrarrestada por el aumento en el apantallamiento debido a las capas electrónicas adicionales.

Las tendencias en la electronegatividad se pueden utilizar para explicar las propiedades redox de los grupos 1 y 17. El poder reductor disminuye al descender por el grupo 1 y el poder oxidante aumenta al ascender por el grupo 17 (Capítulo 9).

Átomo	Número atómico	Electronegatividad
Li	3	1,0
Na	11	0,9
K	19	0,8
Rb	37	0,8
Cs	55	0,8
Fr	87	0,7

■ **Tabla 3.9** Variación de la electronegatividad en el grupo 1

Átomo	Número atómico	Electronegatividad
F	9	4,0
Cl	17	3,2
Br	35	3,0
I	53	2,7
At	85	2,2

■ **Tabla 3.10** Variación de la electronegatividad en el grupo 17

## Tendencias en el punto de fusión y en el punto de ebullición

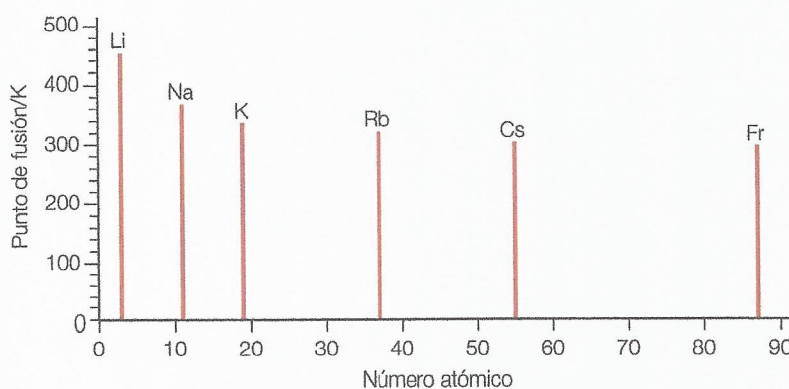
### Grupo 1

Los puntos de fusión de los metales alcalinos disminuyen al descender por el grupo (Tabla 3.11 y Figura 3.25). Los metales se mantienen unidos en los estados sólido y líquido mediante el enlace metálico (Capítulo 4). Los metales están constituidos por una red de iones positivos rodeada de electrones deslocalizados que se desplazan entre los iones. Los electrones deslocalizados son electrones de valencia que pierden los átomos metálicos cuando entran en la red.

Los puntos de fusión disminuyen al descender por el grupo porque la intensidad del enlace metálico disminuye a su vez. Esto último se produce porque las fuerzas atractivas entre los electrones deslocalizados y el núcleo disminuyen a causa del aumento de la distancia. El aumento de la carga nuclear es contrarrestado por el aumento del apantallamiento.

Átomo	Número atómico	Punto de fusión/K
Li	3	454
Na	11	371
K	19	337
Rb	37	312
Cs	55	302
Fr	87	300

■ **Tabla 3.11** Variación del punto de fusión en el grupo 1



■ **Figura 3.25** Puntos de fusión de los metales alcalinos

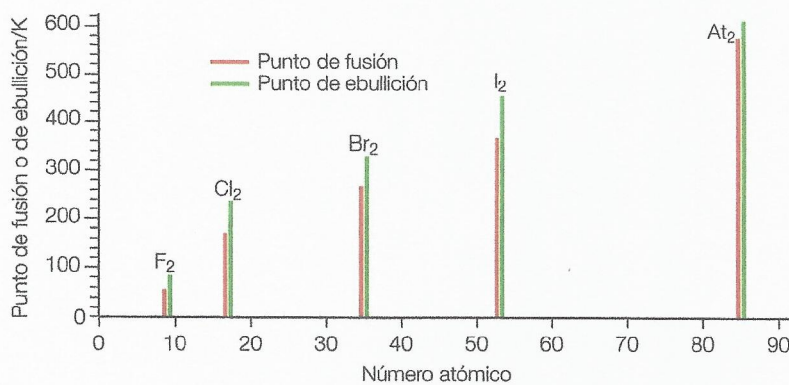
### Grupo 17

Los puntos de fusión y de ebullición de los halógenos aumentan al descender por el grupo (Tabla 3.12 y Figura 3.26), al contrario de lo que sucede en los metales alcalinos. El motivo es que a medida que las moléculas aumentan de tamaño, las fuerzas atractivas entre ellas también aumentan. Estas fuerzas atractivas de corto alcance se denominan fuerzas de London o fuerzas de dispersión, y aumentan con el número de electrones de los átomos o moléculas (Capítulo 4).



Átomo	Número atómico	Punto de fusión/K
F	9	54
Cl	17	172
Br	35	266
I	53	387
At	85	575

■ **Tabla 3.12** Variación del punto de fusión en el grupo 17



■ **Figura 3.26** Puntos de fusión y de ebullición de los halógenos

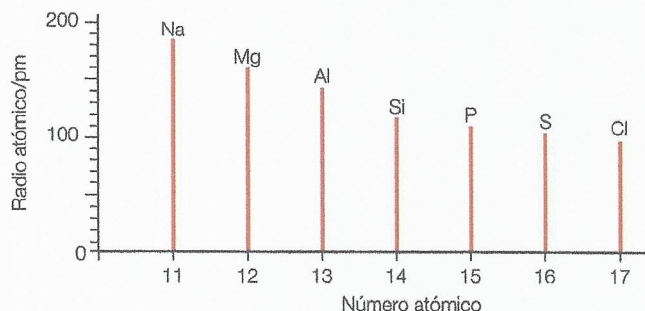
## ■ Tendencias en las propiedades de los elementos a lo largo del periodo 3

### Tendencias en los radios atómicos

A lo largo del periodo 3, de izquierda a derecha, se produce una disminución gradual de los radios atómicos (Tabla 3.13 y Figura 3.27). Cuando nos desplazamos de un grupo a otro a lo largo de un periodo, el número de protones y el número de electrones aumenta en una unidad. Los electrones se añaden a la misma capa y, por tanto, solo se produce un ligero aumento del efecto de apantallamiento a lo largo del periodo. Al mismo tiempo se añaden protones al núcleo, con lo que la carga nuclear aumenta. El efecto del aumento de la carga nuclear sobrepasa al pequeño aumento del apantallamiento y, en consecuencia, todos los electrones son atraídos más cerca del núcleo, con lo que el radio atómico disminuye a lo largo del periodo 3. En otros periodos se observa el mismo efecto.

■ **Tabla 3.13**  
Radios atómicos en el periodo 3

Átomo	Radio atómico/pm
Na	186
Mg	160
Al	143
Si	117
P	110
S	104
Cl	99
Ar	Sin datos



■ **Figura 3.27** Diagrama de barras de los radios atómicos del periodo 3

### Tendencias en los radios iónicos

Los datos de la Tabla 3.14 muestran las siguientes tendencias en los radios iónicos a lo largo del periodo 3:

- Los radios de los iones positivos disminuyen desde el ion sodio, Na<sup>+</sup>, al ion aluminio, Al<sup>3+</sup>.
- Los radios de los iones negativos disminuyen desde el ion fósforo, P<sup>3-</sup>, al ion cloruro, Cl<sup>-</sup>.
- Los radios iónicos aumentan desde el ion aluminio, Al<sup>3+</sup>, al ion fósforo, P<sup>3-</sup>.

■ **Tabla 3.14**  
Radios iónicos del periodo 3

Elemento	Sodio	Magnesio	Aluminio	Silicio	Fósforo	Azufre	Cloro
Ión	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	(Si <sup>4+</sup> y Si <sup>4-</sup> )	P <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Radio iónico/pm	98	65	45	(42 y 271)	212	190	181

Los datos correspondientes al silicio son valores teóricos, pero siguen las mismas tendencias. El silicio no forma iones simples (Si<sup>4+</sup> o Si<sup>4-</sup>) y su enlace es covalente.

### Especies isoelectrónicas

Las especies **isoelectrónicas** son átomos e iones que poseen el mismo número de electrones. Para un número dado de electrones, cuanto mayor es la carga nuclear, mayores son las fuerzas de atracción entre el núcleo y los electrones y, por tanto, menor es el radio atómico o iónico.



Los iones de sodio, magnesio y aluminio son especies isoelectrónicas (Tabla 3.15). La carga nuclear aumenta desde el ion sodio al ion aluminio. La carga nuclear, más elevada, atrae a todas las capas electrónicas más cerca del núcleo y, en consecuencia, los radios iónicos disminuyen.

De forma análoga, la carga nuclear aumenta desde el ion fósforo al ion cloruro. La carga nuclear, más elevada, provoca que las capas electrónicas se vean atraídas más cerca del núcleo y, de nuevo, los radios iónicos disminuyen (Tabla 3.16).

Especie	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Carga nuclear	+11	+12	+13
Número de electrones	10	10	10
Radio iónico/pm	98	65	45

■ **Tabla 3.15** Datos atómicos para los iones de sodio, magnesio y aluminio

Especie	P <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Carga nuclear	+15	+16	+17
Número de electrones	18	18	18
Radio iónico/pm	212	190	181

■ **Tabla 3.16** Datos atómicos para los iones fósforo, sulfuro y cloruro

El importante aumento de tamaño desde el ion aluminio hasta el ion fósforo se debe a la presencia de una capa electrónica adicional que provoca un gran aumento del efecto de apantallamiento y, como consecuencia, el aumento del radio iónico.

## Tendencias en la primera energía de ionización

En la Tabla 3.17 se enumeran las primeras energías de ionización de los elementos del periodo 3. La tendencia general es un aumento de la primera energía de ionización cuando nos desplazamos en horizontal en la tabla periódica. La carga nuclear aumenta cuando nos desplazamos a lo largo de un periodo de izquierda a derecha, pero el efecto de apantallamiento solo aumenta ligeramente (porque los electrones ocupan la misma capa). En consecuencia, las capas electrónicas son atraídas cada vez más cerca del núcleo y, por tanto, las primeras energías de ionización aumentan.

■ **Tabla 3.17**  
Primeras energías de ionización para los elementos del periodo 3

Elemento	Sodio	Magnesio	Aluminio	Silicio	Fósforo	Azufre	Cloro
Primera energía de ionización/kJ mol <sup>-1</sup>	494	736	577	786	1060	1000	1260

Sin embargo, el aumento en la primera energía de ionización no es uniforme y hay dos descensos: entre el magnesio y el aluminio, y entre el fósforo y el azufre. Estos descensos solo se pueden explicar haciendo referencia a las subcapas y a los orbitales.

La primera energía de ionización del aluminio es menor que la del magnesio, aunque el radio atómico del primero es menor que el del segundo. El descenso en la primera energía de ionización desde el magnesio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ) hasta el aluminio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ) se produce porque los electrones del orbital lleno 3s son más eficaces a la hora de apantallar el electrón del orbital 3p de lo que lo son en apantallarse entre sí. Por ello, se necesita menos energía para arrancar un único electrón 3p que para arrancar dos electrones 3s apareados.

La primera energía de ionización del azufre ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3p^1 3p^1$ ) es menor que la del fósforo ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 3p^1 3p^1$ ) porque se necesita menos energía para arrancar un electrón de los orbitales  $3p^4$  del azufre que de los orbitales 3p semiplenos del fósforo. La presencia de un par de espines electrónicos da lugar a una mayor repulsión electrónica en comparación con dos electrones desapareados en orbitales separados.

## ■ Tendencias en los valores de la electronegatividad

En la Tabla 3.18 se enumeran las electronegatividades de los elementos del periodo 3. La tendencia general es un aumento en la primera energía de ionización a través de la tabla periódica. La carga nuclear aumenta cuando nos desplazamos a lo largo de un periodo de izquierda a derecha, pero el efecto de apantallamiento solo aumenta ligeramente (porque los electrones ocupan la misma capa). En consecuencia, las capas electrónicas son atraídas cada vez más cerca del núcleo y, por tanto, los valores de la electronegatividad aumentan.

■ **Tabla 3.18**  
Valores de la electronegatividad para los elementos del periodo 3

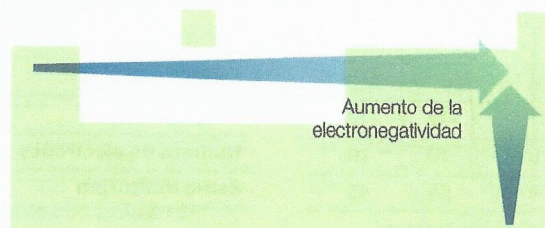
Elemento	Sodio	Magnesio	Aluminio	Silicio	Fósforo	Azufre	Cloro
Electronegatividad	0,9	1,3	1,6	1,9	2,2	2,6	3,2

Por regla general, los valores de la electronegatividad de los elementos químicos aumentan a lo largo de un periodo y disminuyen cuando descendemos dentro de un grupo (Figura 3.28). Esta observación se puede emplear para comparar los valores de la electronegatividad relativa de dos



elementos de la tabla periódica. Para ello, localizamos los elementos en la tabla periódica. A continuación simplemente observamos cuál está más hacia arriba y hacia la derecha; y este es justamente el más electronegativo (Figura 3.29). Cuanto más separados están los dos elementos en la tabla periódica, mayor es la diferencia entre sus electronegatividades. Esto es importante para determinar el tipo de enlace entre los dos elementos (Capítulo 4).

**Figura 3.28**  
Tendencias en la electronegatividad para los elementos del bloque s y del bloque p



Si	P	Más electronegativo
Ge	As	Menos electronegativo

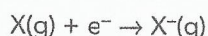
**Figura 3.29** Valores relativos de la electronegatividad de elementos de la tabla periódica

## ■ Tendencias en la afinidad electrónica

### Afinidad electrónica

La energía de ionización es una medida de la tendencia de un átomo de un elemento a formar un ion positivo. Análogamente, la tendencia de un átomo gaseoso a formar un ion negativo se describe mediante su afinidad electrónica.

La primera afinidad electrónica se puede definir como la variación de entalpía que tiene lugar cuando un mol de átomos gaseosos aislados acepta un mol de electrones para formar un mol de iones negativos gaseosos con una carga de  $-1$ :



El proceso de adición de un electrón puede ser exotérmico o endotérmico, dependiendo del elemento. En un proceso exotérmico se libera calor (el ion es más estable que el átomo), mientras que en un proceso endotérmico se absorbe calor y el ion es menos estable que el átomo. Cuanto más negativo es el valor, mayor es la tendencia de que un átomo de ese elemento acepte electrones.

### Factores que afectan a la afinidad electrónica

Cuanto mayor es la carga nuclear, mayor es la atracción por el electrón que llega y, por tanto, más negativo es el valor de la primera afinidad electrónica. Cuanto mayor es el tamaño del átomo, mayor es la distancia entre el núcleo y el electrón recién llegado que entra en la capa de valencia. Si las subcapas de la capa de valencia de un átomo están completamente llenas, la configuración electrónica es relativamente estable y, en consecuencia, los átomos de estos elementos tendrán valores positivos de las primeras afinidades electrónicas.

### Variaciones a lo largo de un periodo y al descender dentro de un grupo

Cuando nos desplazamos a lo largo de un periodo, el tamaño atómico desciende y la carga nuclear aumenta. Ambos factores dan lugar a una mayor atracción por el electrón que llega y, por tanto, a lo largo de un periodo (de izquierda a derecha), las primeras afinidades electrónicas tienden a convertirse en negativas.

Cuando descendemos dentro de un grupo, tanto el tamaño atómico como la carga nuclear aumentan. Sin embargo, el efecto del aumento del tamaño atómico es muy superior al del aumento de la carga nuclear y, en consecuencia, los valores de la primera afinidad electrónica se hacen menos negativos a medida que descendemos dentro del grupo.

## ■ Carácter metálico

En general, el carácter metálico disminuye a lo largo de un periodo y aumenta al descender dentro de un grupo. El carácter metálico de los elementos se puede comparar en términos de sus primeras energías de ionización. La primera energía de ionización de un elemento aumenta a lo largo de un periodo y disminuye al descender dentro del grupo. Normalmente los metales reactivos tienen energías de ionización bajas, mientras que los no metales reactivos tienen energías de ionización elevadas. Si nos desplazamos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo hay una disminución del carácter metálico y un aumento del carácter no metálico. Si descendemos dentro del grupo, el carácter metálico aumenta y la primera energía de ionización disminuye. Cuanto más reactivo es el metal, mayor es su carácter metálico.

**5** Dibuja un diagrama de barras donde se represente la afinidad electrónica junto con la electronegatividad. Comenta la relación entre las dos propiedades atómicas.



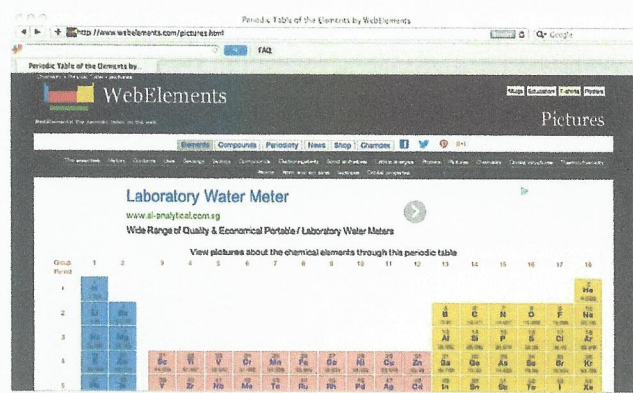
Así, los metales están agrupados en el lado izquierdo, mientras que los no-metales están agrupados en el derecho. Los metales más reactivos se encuentran en la parte inferior izquierda de la tabla periódica y los no metales más reactivos están en la parte superior derecha. En un mismo periodo, y de izquierda a derecha, hay una disminución del carácter metálico y un aumento del carácter no metálico (Tabla 3.19).

Grupo	1	2	13	14	15	16	17	18
Símbolo	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Nombre	Sodio	Magnesio	Aluminio	Silicio	Fósforo	Azufre	Cloro	Argón
Carácter	Metálico	Metálico	Metálico	Metaloide	No metálico	No metálico	No metálico	No metálico

■ Tabla 3.19 Clasificación de los elementos del periodo 3

Las tendencias periódicas en las propiedades se pueden estudiar con las bases de datos accesibles en línea, que contienen grandes cantidades de datos relativos a las propiedades atómicas, físicas y químicas. Estos datos se pueden extraer y analizar mediante una hoja de cálculo, o bien se pueden ver en forma de representación gráfica. En la Figura 3.30 se muestra la portada de WebElements ([www.webelements.com](http://www.webelements.com)) desarrollada por el catedrático Mark Winter, de la Sheffield University.

■ Figura 3.30 WebElements



## Predicción y explicación del comportamiento de un elemento según su posición en la tabla periódica

Predecir y explicar el comportamiento metálico probable del cesio y del selenio según su posición en la tabla periódica.

El cesio se encuentra hacia la zona inferior izquierda de la tabla periódica. El carácter metálico aumenta en horizontal (de derecha a izquierda) y en vertical (de arriba abajo) de la tabla. Por tanto, el cesio será muy reactivo con el agua, el oxígeno y los halógenos (y otros no metales).

Este comportamiento se explica gracias a su baja energía de ionización, su baja electronegatividad, su baja afinidad electrónica y su elevado radio atómico. Los metales reactivos forman óxidos muy básicos. Por este motivo cabe esperar que el óxido de cesio reaccione con el agua para formar hidróxido de cesio, el cual, a su vez, es esperable que sea completamente soluble e ionizable en agua.

El selenio se encuentra hacia la zona central derecha de la tabla periódica. El carácter no metálico aumenta en horizontal (de izquierda a derecha) y disminuye al descender dentro de un grupo. La predicción para el selenio es que sea un elemento no metálico moderadamente reactivo con comportamiento poco metálico.

Este comportamiento se explica gracias a los valores moderados de su primera energía de ionización, su electronegatividad, su afinidad electrónica y su radio atómico. Los óxidos no metálicos son por lo general ácidos y reaccionan con el agua. Por tanto, cabe esperar que los óxidos de selenio,  $\text{SeO}_2$  y  $\text{SeO}_3$ , reaccionen con el agua para formar disoluciones ácidas de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ .



### Enlace con la teoría del conocimiento

La tabla periódica constituye un excelente ejemplo de clasificación en ciencia. ¿Hasta qué punto la clasificación y la categorización ayudan a la búsqueda del conocimiento o bien la entorpecen?

La clasificación y la categorización son muy importantes en la búsqueda del conocimiento porque ofrecen un medio común y consensado de comunicación entre los científicos. No obstante, pueden a la vez limitar lo que se puede considerar conocimiento en el nuevo ámbito. Por ejemplo, la biología es el estudio de los organismos vivos, que se suelen definir como los organismos que son celulares y llevan a cabo determinados procesos, como la respiración, la nutrición, etc. Sin embargo, esta clasificación excluye a los virus (Capítulos 23 y 25, en la página web que acompaña a este libro), que sí satisfacen algunos de los criterios, como la herencia genética y la reproducción. Esta categorización y clasificación puede entorpecer la búsqueda del conocimiento, ya que sin la inclusión de los virus en los organismos «vivos», el modelo biológico puede estar incompleto.



## ■ Analogías y diferencias en las propiedades de los elementos del grupo 1 y el grupo 17

### Los metales alcalinos

Los metales alcalinos forman un grupo de metales muy reactivos cuyos tres primeros miembros son el litio, el sodio y el potasio. En la Tabla 3.20 se resumen sus propiedades atómicas y físicas. El potencial de electrodo constituye una medida del poder de reducción (Capítulo 19). Cuanto más negativo es su valor, mayor es la tendencia del átomo a perder un electrón (en disolución acuosa).

■ **Tabla 3.20**  
Propiedades atómicas  
y físicas de tres metales  
alcalinos

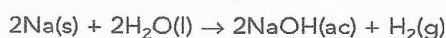
Elemento	Litio	Sodio	Potasio
Ordenación electrónica	2,1	2,8,1	2,8,8,1
Configuración electrónica	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Símbolo químico	Li	Na	K
Primera energía de ionización/ $\text{kJ mol}^{-1}$	519	494	418
Radio atómico/nm	0,152	0,186	0,231
Punto de fusión/K	454	371	337
Punto de ebullición/K	1 600	1 156	1 047
Densidad/ $\text{g cm}^{-3}$	0,53	0,97	0,86
Potencial normal de electrodo, $E^\circ \text{M}^+(\text{ac})   \text{M(s)}/\text{V}$	-3,03	-2,71	-2,92



■ **Figura 3.31**  
Reacción entre el sodio y  
el agua

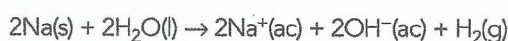
### Sodio

El sodio es un metal blando de color blanco-plateado y excelente conductor del calor y de la electricidad. Se corroe rápidamente en presencia de aire húmedo para formar inicialmente óxido de sodio,  $\text{Na}_2\text{O}$ . Cuando se sumerge en agua el sodio flota, pero reacciona inmediatamente con el agua (Figura 3.31) para formar una disolución de hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso:

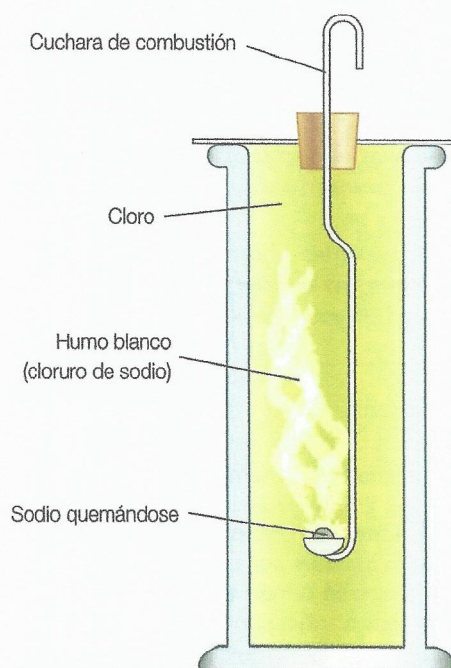


La energía térmica producida en esta reacción exotérmica (Capítulo 5) es suficiente para fundir el sodio, pero generalmente no basta para encender el hidrógeno (a menos que el sodio no se pueda mover). El sodio arde con una llama brillante amarillo-dorada.

El hidróxido de sodio es un álcali fuerte (Capítulo 8). Se ioniza completamente en agua y forma una disolución de hidróxido de sodio fuertemente alcalina con un pH elevado:



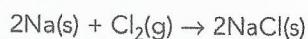
Esta reacción es un ejemplo de reacción redox (Capítulo 9) en la que el sodio actúa como agente reductor.



■ **Figura 3.32** Quema de sodio en cloro



Cuando introducimos un fragmento de sodio caliente en un frasco lleno de gas cloro, el metal continúa quemándose y se forma un humo blanco de cloruro de sodio (Figura 3.22).



El bromo y el yodo experimentan reacciones similares para formar bromuro de sodio y yoduro de sodio, aunque estas reacciones son más lentas y se libera menos calor.

### Potasio y litio

El potasio es un metal blando de color plateado que, análogamente al sodio, es buen conductor del calor y de la electricidad. Las reacciones del potasio son menos vigorosas que las correspondientes del sodio (debido en parte a su menor energía de ionización), pero por lo demás son idénticas. Su reacción con el agua es suficiente como para elevar la temperatura del hidrógeno hasta su punto de ignición; el metal arde con una llama de color lila.

El litio es un metal duro de color plateado que experimenta reacciones idénticas a las del sodio pero más lentas (debido en parte a su primera energía de ionización más elevada). El litio y el potasio también reaccionan con el cloro: la reacción con el potasio es más rápida y más exotérmica (comparada con la del sodio), mientras que la reacción con el litio es más lenta y menos exotérmica (comparada con la del sodio).

### Los halógenos

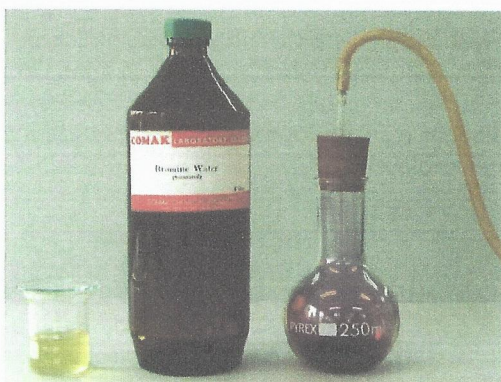
Los halógenos forman un grupo de no metales muy reactivos. Los tres primeros miembros del grupo son el cloro, el bromo y el yodo. En la Tabla 3.21 se resumen sus propiedades atómicas y físicas.

■ **Tabla 3.21**  
Propiedades atómicas y  
físicas de los halógenos

Elemento	Cloro	Bromo	Yodo
Fórmula química	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
Estructura	Cl—Cl	Br—Br	I—I
Ordenación electrónica	2,8,7	2,8,18,7	2,8,18,18,7
Distribución detallada de la capa externa	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
Estado a temperatura y presión ambientales	Gas	Líquido	Sólido
Color	Verde pálido	Marrón-rojizo	Negro
Punto de fusión/K	172	266	387
Punto de ebullición/K	239	332	458 (se sublima)
Potencial normal de electrodo, $E^\circ$ $\text{X}_2\text{(ac)}/\text{X}^-\text{(ac)}/\text{V}$	1,36	1,09	0,54

Todos los halógenos tienen una capa externa o de valencia con siete electrones. La capa completa o configuración de gas noble se obtiene mediante la adición de un electrón (procedente de un metal) para formar un ion **haluro**, o bien, mediante el hecho de compartir electrones para formar enlaces covalentes y, por tanto, moléculas.

■ **Figura 3.33**  
Agua de bromo  
saturada y gas yodo



Todos los halógenos existen en forma de moléculas diatómicas en las que dos átomos de halógeno se mantienen unidos mediante un único enlace covalente (un par de electrones compartidos). Las moléculas diatómicas se presentan en cualquiera de los tres estados físicos.

Todos los halógenos son coloreados y su color se oscurece a medida que descendemos dentro del grupo (Figura 3.33). Los puntos de ebullición y de fusión aumentan al descender dentro del grupo mientras que la volatilidad disminuye. Esta disminución está correlacionada con un aumento en la intensidad o en el alcance de las fuerzas de London



(fuerzas de dispersión) que actúan entre las moléculas (Capítulo 4). Se trata de fuerzas atractivas débiles que actúan entre moléculas vecinas en los estados líquido y sólido.

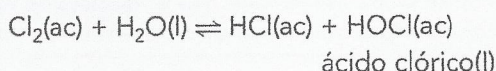
### Perspectivas adicionales

## Propiedades de los halógenos

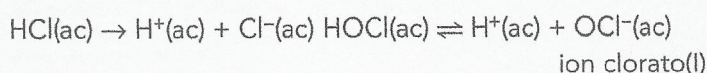
### Solubilidad

Los halógenos son absorbidos por los disolventes orgánicos, como el tetraclorometano («tetracloruro de carbono») o el hexano. En estos disolventes no polares el cloro es incoloro, el bromo es rojo y el yodo es violeta. En los disolventes orgánicos polares como el etanol («alcohol») y la propanona («acetona»), el bromo y el yodo dan disoluciones de color marrón.

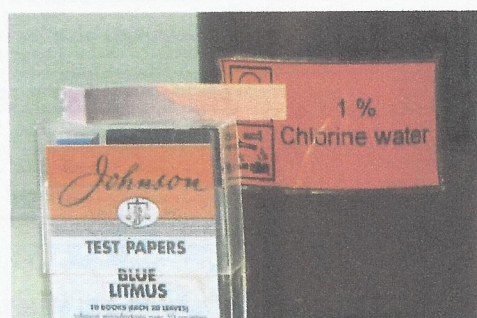
El cloro es moderadamente soluble en agua, formando una disolución conocida como agua de cloro, que contiene una mezcla de ácido clorhídrico y ácido clórico(l) en equilibrio con moléculas de cloro. La posición del equilibrio depende del pH, y un pH bajo (condiciones ácidas) favorece la presencia de moléculas de cloro (Capítulo 7).



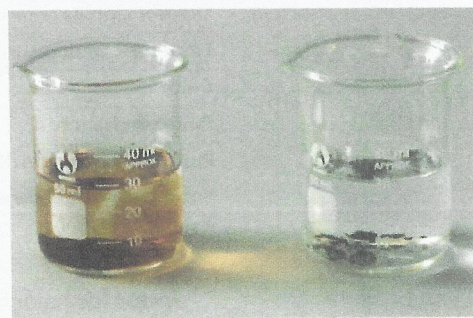
El gas cloro vuelve de color rojo el papel de tornasol azul húmedo y, a continuación, lo decolora (Figura 3.34). Las propiedades decolorantes del agua de cloro se deben a la presencia de iones clorato(l):



El bromo experimenta una reacción similar para formar agua de bromo. El yodo es ligeramente menos soluble en agua, pero se disuelve rápidamente en etanol (Figura 3.35). Se trata de una ilustración del principio «igual disuelve a igual» (Capítulo 4): el yodo es no polar y, por tanto, es más soluble en etanol que en agua, debido a la baja polaridad del etanol.



■ **Figura 3.34** Reacción entre el papel de tornasol azul y el gas cloro



■ **Figura 3.35** Yodo añadido a etanol (a la izquierda) y a agua (a la derecha)

La «lejía» doméstica es una disolución diluida de clorato(l) de sodio (hipoclorito de sodio) que se prepara mediante la absorción de gas cloro en una disolución fría de hidróxido de sodio. Las disoluciones más concentradas se emplean para desinfectar el agua para beber y el agua de las piscinas. La lejía no se debe mezclar con ningún otro limpiador doméstico, ya que los limpiadores basados en ácidos reaccionan con la lejía produciendo cloro y los basados en amoníaco producen cloraminas tóxicas, como por ejemplo el  $\text{NH}_2\text{Cl}$ .

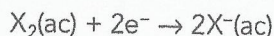
### Perspectivas adicionales

## Potencial normal de electrodo

El potencial normal de electrodo (Capítulo 19) es una medida de la tendencia a perder o a ganar electrones que presenta una especie química en una disolución. Los valores positivos de este potencial indican que la especie química (molécula, ion o átomo) es un agente oxidante (una especie con una alta tendencia a aceptar electrones), y los valores negativos indican que la especie química (molécula, ion o átomo) es un agente reductor (una especie con una alta tendencia a donar electrones).



La disminución en los valores de los potenciales normales de electrodo indican que los halógenos son cada vez menos potentes como agentes oxidantes a medida que descendemos por el grupo, es decir, presentan una tendencia decreciente a aceptar electrones:

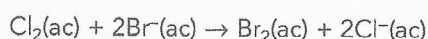


Este hecho está correlacionado con la tendencia que sigue la electronegatividad, pero debemos tener en cuenta que los potenciales normales de electrodo se refieren al comportamiento rédox de una disolución, mientras que la electronegatividad es una propiedad relativa al enlace.

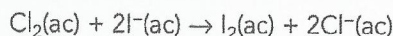
## ■ Reacciones de los halógenos

### Reacciones de reemplazamiento

Cuando añadimos agua de cloro a una disolución acuosa de bromuro de potasio, KBr, la disolución adquiere un color amarillo-anaranjado a causa de la formación de bromo:



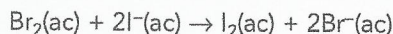
El cloro también reacciona con la disolución de yoduro de potasio para formar una disolución de yodo de color marrón:



Las dos reacciones anteriores para el cloro se conocen como **reacciones de reemplazamiento** y consisten en el reemplazamiento o «la expulsión» de un halógeno (de su sal) menos reactivo por parte de un halógeno más reactivo, el cloro.

Son reacciones rédox: el halógeno actúa como agente oxidante y el ion haluro actúa como agente reductor (Capítulo 9). Hay una transferencia de electrones desde los iones yoduro y bromuro hacia las moléculas de cloro. Si descendemos por el grupo 17, los halógenos se convierten en oxidantes más débiles y los iones haluro en reductores más fuertes.

La reacción de reemplazamiento que produce el agua de bromo con una disolución de un yoduro es:

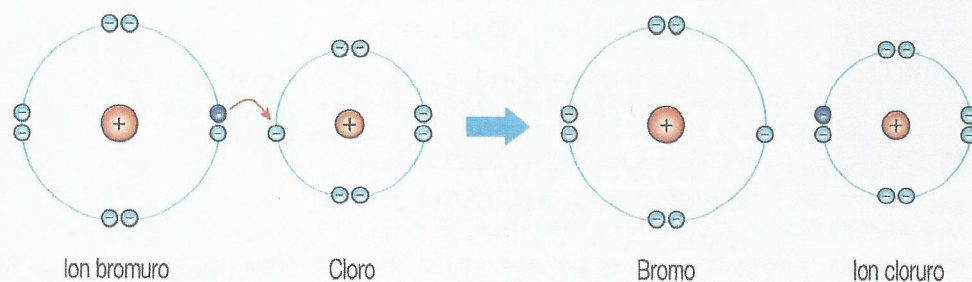


Sin embargo, como el bromo es menos reactivo que el cloro, es incapaz de reemplazar los iones cloruro y, por tanto, no se produce reacción. El yodo, que es el menos reactivo de los halógenos, es incapaz de reemplazar a los iones bromuro o cloruro y, por tanto, no se produce reacción.

### Perspectivas adicionales

### Explicación de las tendencias en el comportamiento de los halógenos

Las tendencias en el poder de oxidación y de reducción de los halógenos y los iones haluro se pueden explicar fácilmente en términos de los tamaños relativos de los átomos halógenos y los iones haluro (Figura 3.36). La oxidación de un ion haluro se produce al arrancarle uno de sus ocho electrones más externos. Si el ion haluro es más grande, es más fácil arrancarle los electrones más externos porque están más lejos del núcleo, y su atracción está más apantallada por los electrones internos. Los electrones externos de los iones haluro más pequeños están ubicados más cerca del núcleo y el efecto de apantallamiento es menor, por lo que presentan una mayor afinidad electrónica. Con un argumento similar podemos explicar por qué un átomo de halógeno de tamaño pequeño puede atraer un electrón adicional con una mayor afinidad que un átomo de halógeno más grande.



■ Figura 3.36 Reacción entre un ion haluro y un átomo halógeno

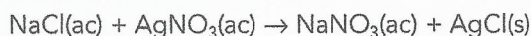


## ■ Reacciones de los iones haluro

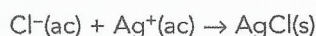
El término iones haluro se refiere colectivamente a los iones fluoruro,  $F^-$ , cloruro,  $Cl^-$ , bromuro,  $Br^-$ , y yoduro,  $I^-$ , que están presentes en las sales metálicas, por ejemplo el cloruro de sodio,  $NaCl$  [ $Na^+ Cl^-$ ].

Los iones haluro son incoloros, pero los cuatro iones haluro se pueden distinguir en disolución mediante el empleo de una disolución de nitrato de plata (acidificada con ácido nítrico).

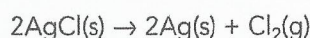
Con una disolución de una sal de cloruro, el nitrato de plata da un precipitado blanco de cloruro de plata (Figura 3.37), por ejemplo:



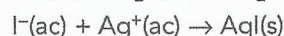
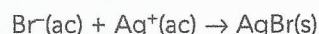
o, iónicamente:



El cloruro de plata se vuelve rápidamente de color púrpura a la luz del sol como consecuencia de la fotodescomposición:

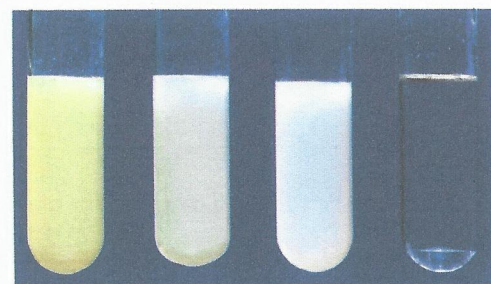
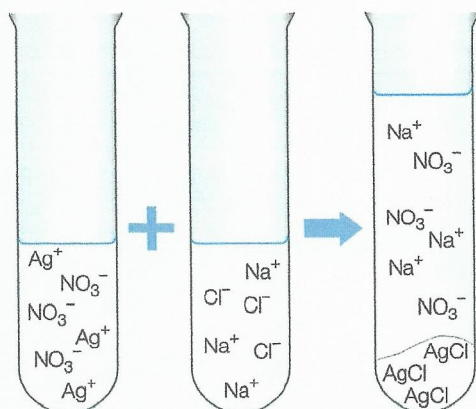


Los bromuros y los yoduros dan, respectivamente, precipitados de bromuro de plata (color crema) y yoduro de plata (amarillo) (Figura 3.38):

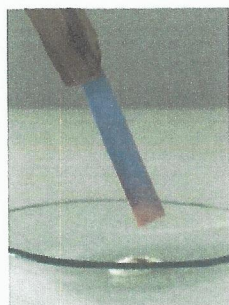


(Los fluoruros no producen ningún precipitado con una disolución de nitrato de plata acidificada porque el fluoruro de plata es soluble.)

■ **Figura 3.37**  
Precipitación del cloruro de plata



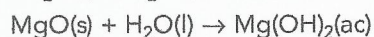
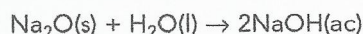
■ **Figura 3.38** Los colores de los haluros de plata; de izquierda a derecha: yoduro de plata, bromuro de plata, cloruro de plata y fluoruro de plata



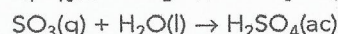
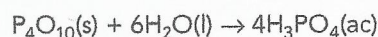
■ **Figura 3.39**  
Óxido de fósforo(V) parcialmente hidrolizado,  $P_4O_{10}$

## ■ Tendencias en las propiedades de los óxidos del periodo 3

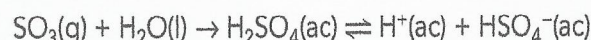
Los óxidos metálicos suelen ser iónicos y, por tanto, **básicos**. Los metales más reactivos forman óxidos que reaccionan con el agua para formar disoluciones alcalinas:



Los óxidos no metálicos suelen ser covalentes y **ácidos**. Los no metales más reactivos (Figura 3.39) forman óxidos que reaccionan con el agua para formar disoluciones ácidas.



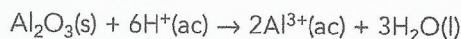
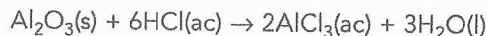
o bien



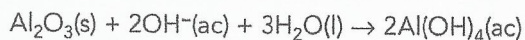
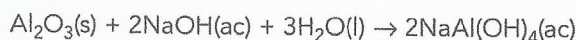


## Óxido de aluminio

A diferencia de los óxidos de sodio y de magnesio, el óxido de aluminio no reacciona con el agua, aunque reacciona lentamente con las disoluciones acuosas templadas y diluidas de ácidos diluidos para formar sales, por ejemplo:



El óxido de aluminio también reacciona con disoluciones concentradas y templadas de álcalis fuertes para formar aluminatos, por ejemplo:



El óxido de aluminio es anfótero, ya que reacciona tanto con ácidos como con bases. Los óxidos anfóteros están formados con mayor probabilidad por metales situados cerca de la división entre los metales y los no metales.

En la Tabla 3.22 se resumen las fórmulas y las propiedades de los óxidos de los elementos del periodo 3.

■ **Tabla 3.22**  
Fórmula y propiedades  
de los óxidos de los  
elementos del periodo 3

Fórmula	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_4\text{O}_6$ y $\text{P}_4\text{O}_{10}$	$\text{SO}_2$ y $\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}$ y $\text{Cl}_2\text{O}_7$
Estado físico en condiciones normales	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólidos	Gas y sólido volátil	Gas y sólido
Enlace	Iónico	Iónico	Iónico (con carácter covalente)	Covalente gigante	Covalente simple	Covalente simple	Covalente simple
Naturaleza ácido-básica	Básica	Básica	Anfótero	Débilmente ácida	Débilmente ácida	Fuertemente ácida	Fuertemente ácida



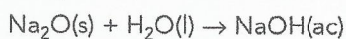
**Construcción de las ecuaciones para explicar las variaciones de pH en las reacciones del  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , y los óxidos de nitrógeno y de azufre con el agua**

### Óxido de sodio

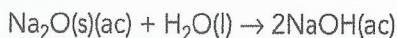
El óxido de sodio es un óxido simple fuertemente básico, ya que contiene el ion óxido,  $\text{O}^{2-}$ , que es una base muy fuerte con una elevada tendencia a combinarse con iones hidrógeno.

El óxido de sodio reacciona de forma exotérmica (se libera calor) con el agua fría para producir una disolución de hidróxido de sodio. El pH tendrá un valor cercano a 14, dependiendo de su concentración. Es una reacción química con agua y se denomina reacción de hidrólisis.

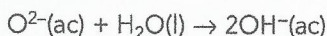
- Sin ajustar (conversión de reactivos a productos):



- Ajustada:



- Iónicamente:



### Óxido de magnesio

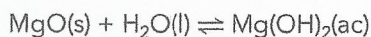
El óxido de magnesio es un óxido simple básico, ya que también contiene iones óxido. Sin embargo, no es tan fuertemente básico como el óxido de sodio porque el enlace iónico es más fuerte.

En el caso del óxido de sodio, el sólido se mantiene unido gracias a las atracciones electrostáticas entre los iones  $1+$  y  $2-$ , mientras que en el óxido de magnesio, las atracciones electrostáticas son entre los iones  $2+$  y  $2-$ , de modo que hace falta más energía para romper este enlace iónico.

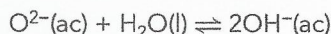
En consecuencia, las reacciones en las que aparece óxido de magnesio son siempre menos exotérmicas que las reacciones en las que aparece óxido de sodio. Además, la reacción con el agua es reversible, lo que hace disminuir el pH hasta el valor 9.



- Ajustada:

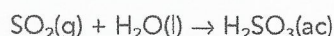


- Iónicamente:

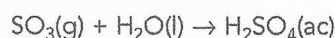


### Óxidos de azufre

El dióxido de azufre es bastante soluble en agua y reacciona con esta para dar una disolución de ácido sulfuroso (ácido sulfúrico(IV)),  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Este ácido solo existe en disolución y cualquier intento de aislarlo conduce de nuevo a la obtención de dióxido de azufre.



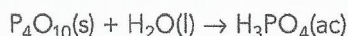
El trióxido de azufre reacciona violentamente con el agua para formar una disolución de ácido sulfúrico(VI):



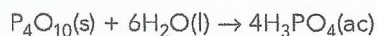
### Óxido de fósforo(V)

El óxido de fósforo(V) reacciona violentamente con el agua para formar una disolución de óxido fosfórico(V), un ácido débil. Se trata de otro ejemplo de hidrólisis, en la que el agua participa en una reacción química.

- Sin ajustar (conversión de reactivos a productos):



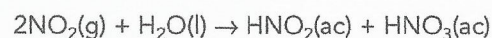
- Ajustada:



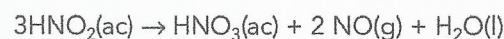
### Óxidos de nitrógeno

El dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$ , es un gas de color marrón producido en la reacción entre los gases nitrógeno y oxígeno del aire durante la combustión, en especial a temperaturas elevadas. En zonas con mucho tráfico de vehículos a motor, como en las grandes ciudades, la cantidad de óxidos de nitrógeno emitidos hacia la atmósfera en forma de contaminación del aire puede ser significativa.

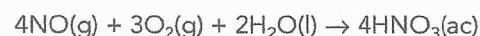
Cuando el dióxido de nitrógeno (óxido de nitrógeno(IV)) reacciona con el agua se produce la reacción química siguiente:



El ácido nítrico(III) (ácido nitroso) se descompone a continuación de la forma siguiente:



y el monóxido de nitrógeno se oxida para formar dióxido de nitrógeno, que reacciona de nuevo con el agua para acabar formando ácido nítrico:



### Aplicación: Lluvia ácida

El agua de lluvia pura es ligeramente ácida y su pH es cercano al valor 5,6. Esta acidez tiene su origen en la reacción del dióxido de carbono atmosférico con las gotas de lluvia para formar ácido carbónico. El agua de lluvia cuyo pH es inferior a 5,6 se denomina **lluvia ácida**. Los principales ácidos presentes en la lluvia ácida son el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

El ácido sulfúrico de la lluvia ácida se forma a partir del dióxido de azufre de la atmósfera, que es emitido por los volcanes, aunque la mayor parte proviene de la quema de los combustibles que contienen azufre, principalmente el carbón de las centrales térmicas. Las emisiones de los tubos de escape de los vehículos y la fundición de metales, como el cinc, también contribuyen a la contaminación por dióxido de azufre. El dióxido de azufre experimenta una oxidación para formar trióxido



de azufre que, a su vez, reacciona con el agua para formar ácido sulfúrico. El dióxido de azufre también reacciona con el agua para formar ácido sulfuroso,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

El ácido nítrico presente en la lluvia ácida se forma a partir de los óxidos de nitrógeno, el monóxido de nitrógeno,  $\text{NO}$ , y el dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$ . Estos dos óxidos se producen durante los procesos de combustión, en especial los que tienen lugar en los motores de los vehículos y en las centrales térmicas. El monóxido de nitrógeno se oxida rápidamente en el aire y forma dióxido de nitrógeno, el cual reacciona con el agua en presencia de oxígeno para formar ácido nítrico.

La lluvia ácida provoca daños en el medio ambiente, ya sea de forma directa o indirecta. La que cae en los lagos puede matar directamente diversos organismos, como los alevines de peces y las larvas de insectos. El agua ácida desprende los iones de aluminio de las rocas y del suelo, que son posteriormente arrastrados hasta los lagos. Los iones de aluminio son tóxicos y dañan las branquias de los peces, impidiéndoles extraer el oxígeno disuelto del agua.

Los árboles, en particular los que se encuentran en altitudes elevadas, están expuestos tanto a los daños provocados por la lluvia ácida como a los debidos al dióxido de azufre gaseoso. La consecuencia de estos daños es la pérdida de hojas y la incapacidad de realizar la fotosíntesis. La presencia de ozono a este nivel cercano al suelo también desempeña un papel en los daños a los árboles y en la catálisis de la formación de trióxido de azufre a partir de dióxido de azufre.

La lluvia ácida también puede provocar daños a los materiales de construcción y los monumentos históricos (Figura 3.40). Esto se debe a que el ácido sulfúrico presente en la lluvia reacciona químicamente con el carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) de la piedra caliza o el mármol para crear sulfato de calcio, que después se desconcha.



La lluvia ácida también reacciona con el hierro y favorece su oxidación formando iones de hierro(II) solubles.

El dióxido de azufre es solo un ejemplo más de producto que ha ocasionado problemas a nivel mundial cuando se ha liberado al medio ambiente. La lluvia ácida constituye un problema en numerosos países, como Reino Unido, China, India, la República de Sudáfrica y algunos países europeos. Se trata, además, de un problema que va más allá de las fronteras, ya que la lluvia ácida que se produce en un determinado país puede caer en el país vecino según los vientos dominantes en aquel momento (Figura 3.41).

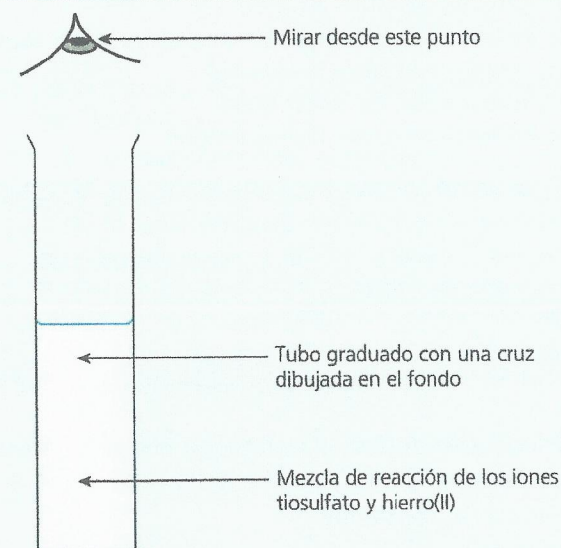
Los metales pesados como el mercurio y determinados compuestos orgánicos duran mucho tiempo en agua y provocan contaminación a nivel mundial. La producción de CFC (compuestos clorofluorocarbonados) y la emisión de gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono, son los responsables de los problemas planetarios de destrucción de la capa de ozono y calentamiento global.



■ **Figura 3.40**  
Lápidas erosionadas por el ácido carbónico y la lluvia ácida



■ **Figura 3.41** Árboles dañados por la lluvia ácida en la República Checa

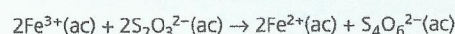


■ **Figura 3.42** Estudio de la catálisis en la reacción entre los iones tiosulfato y hierro(III)

7 Los metales de transición y sus compuestos actúan a menudo como catalizadores aumentando las velocidades de las reacciones sin experimentar un cambio químico permanente.

Se está investigando la actuación de los compuestos del manganeso como catalizadores para absorber el dióxido de azufre procedente de las centrales térmicas y convertirlo directamente en ácido sulfúrico en una sola etapa.

Los iones de cobre(II), níquel(II), cobalto(II) y hierro(II) actúan como catalizadores en la reacción entre el tiosulfato de sodio y el nitrato de hierro(III).



Se dibuja una cruz en un fragmento de papel y se pone debajo de un tubo graduado de modo que se pueda ver cuando se observa el tubo desde arriba (Figura 3.42). Se van echando en el tubo las disoluciones de tiosulfato de sodio y de nitrato de hierro(III) y se registra el momento en el que deja de verse la cruz. El experimento se puede llevar a cabo con unas cuantas gotas de cada catalizador y el más eficaz es el que da lugar a un menor tiempo de reacción.

Diseña un estudio que controle las variables y que te permita establecer cuál es el catalizador más eficaz para esta reacción.



## ■ Selección de preguntas de examen

### Prueba 1 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- ¿Qué elemento muestra un comportamiento químico similar al del calcio?
 

<b>A</b> el estroncio	<b>C</b> el sodio
<b>B</b> el cloro	<b>D</b> el boro
- Las afirmaciones siguientes se refieren a la tabla periódica.
  - Las filas horizontales se denominan periodos y las columnas verticales se denominan grupos.
  - La electronegatividad disminuye al descender dentro de un grupo y de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.
  - La reactividad aumenta al descender dentro de un grupo cualquiera.
 ¿Cuál/es de las afirmaciones anteriores es/son verdadera/s?
 

<b>A</b> I, II y III	<b>C</b> solo II y III
<b>B</b> solo I y II	<b>D</b> solo I
- ¿Cuál es la tendencia correcta para los óxidos a lo largo del periodo 3 (de izquierda a derecha)?
 

<b>A</b> de básicos a ácidos	<b>C</b> cada vez más básicos
<b>B</b> de ácidos a básicos	<b>D</b> de neutros a ácidos
- ¿Qué sucede cuando se añade agua de cloro a una disolución acuosa de yoduro de potasio?
 

<b>A</b> No se produce reacción porque el cloro es menos reactivo que el yodo.
<b>B</b> Las moléculas de cloro se oxidan a iones cloro.
<b>C</b> Los iones yoduro se oxidan a moléculas de yodo.
<b>D</b> Se forma un precipitado de yodo de color púrpura.
- ¿Cuál de los siguientes conceptos determina mejor el orden en el que se distribuyen los elementos en la forma moderna de la tabla periódica?
 

<b>A</b> masa atómica relativa	<b>C</b> número atómico
<b>B</b> número másico	<b>D</b> reactividad química
- ¿Cuál de las afirmaciones siguientes sobre el elemento con número atómico 20 es correcta?
 

<b>A</b> Está en el grupo 14.
<b>B</b> Está en el grupo 2.
<b>C</b> Es un metal de transición.
<b>D</b> Está en el grupo 17 y es un halógeno.
- En general, el radio atómico disminuye:
 

<b>A</b> dentro de un grupo de menor a mayor número atómico
<b>B</b> dentro de un periodo de menor a mayor número atómico
<b>C</b> con el aumento del número de isótopos de un elemento
<b>D</b> con el aumento en el apantallamiento de la carga nuclear
- Cuando se enumeran los elementos en orden creciente de reactividad con el aire, el orden correcto es:
 

<b>A</b> Na, K, Cs	<b>C</b> Cs, Na, K
<b>B</b> Cs, K, Na	<b>D</b> K, Cs, Na

- ¿En qué tipo de iones isoelectrónicos disminuyen los radios iónicos al aumentar la carga nuclear?
 

<b>A</b> solo en los iones positivos
<b>B</b> solo en los iones negativos
<b>C</b> ni en los iones positivos ni en los negativos
<b>D</b> tanto en los iones positivos como en los negativos

- ¿Cuáles de estas propiedades son características de la mayoría de los no metales del periodo 3 (del Na al Ar)?
  - Forman iones al ganar uno o más electrones.
  - Son malos conductores del calor y de la electricidad.
  - Tienen puntos de fusión elevados.

<b>A</b> solo I y II	<b>C</b> solo II y III
<b>B</b> solo I y III	<b>D</b> I, II y III

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2005, P7

- Algunos grupos de elementos de la tabla periódica muestran similitudes en sus propiedades químicas. La mejor explicación para este hecho viene dada por:
 

<b>A</b> las diferencias en el número de protones del núcleo de los átomos
<b>B</b> las similitudes en los resultados del análisis del espectro de emisión de las muestras gaseosas de un grupo
<b>C</b> las similitudes en las estructuras electrónicas de los átomos
<b>D</b> las diferencias en el número de neutrones del núcleo de los átomos
- ¿Cuál de los átomos siguientes tiene el menor radio atómico?
 

<b>A</b> ${}_{31}\text{Ga}$	<b>C</b> ${}_{35}\text{Br}$
<b>B</b> ${}_{20}\text{Ca}$	<b>D</b> ${}_{37}\text{Rb}$
- ¿Cuál de las series siguientes representa el orden de tamaño correcto para las diversas especies de yodo?
 

<b>A</b> $\text{I} < \text{I}^- < \text{I}^+$	<b>C</b> $\text{I}^+ < \text{I} < \text{I}^-$
<b>B</b> $\text{I} < \text{I}^+ < \text{I}^-$	<b>D</b> $\text{I}^- < \text{I} < \text{I}^+$
- ¿Cuál de las siguientes situaciones se observa cuando aumenta el número atómico de los elementos de un mismo grupo de la tabla periódica?
 

<b>A</b> un aumento del radio atómico
<b>B</b> un aumento de la energía de ionización y por tanto una disminución de la reactividad
<b>C</b> una disminución del radio iónico
<b>D</b> un aumento de la electronegatividad
- ¿Cuál de las siguientes propiedades de los halógenos aumenta desde el F al I?
  - el radio atómico
  - el punto de fusión
  - la electronegatividad

<b>A</b> solo I	<b>C</b> solo I y III
<b>B</b> solo I y II	<b>D</b> I, II y III

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2003, P7

- En general, ¿cómo varían las energías de ionización a medida que cruzamos la tabla periódica de izquierda a derecha?
 

<b>A</b> Permanecen constantes.
<b>B</b> Aumentan.
<b>C</b> Aumentan hasta un máximo y después disminuyen.
<b>D</b> Disminuyen.



17 Se añade una muestra de 0,01 mol de cada uno de los ácidos siguientes a una porción de 1 dm<sup>3</sup> de agua. ¿Cuál produce la disolución más ácida?

- A Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)                      C Na<sub>2</sub>O(s)  
B SiO<sub>2</sub>(s)                        D SO<sub>3</sub>(g)

18 ¿Qué propiedad aumenta cuando aumenta el número atómico tanto en los metales alcalinos como en los halógenos?

- A el punto de fusión                      C la electronegatividad  
B la primera energía de ionización   D el radio atómico

19 ¿Cuál de los siguientes elementos tiene la menor energía de primera ionización?

- A Li                                      C B  
B Na                                    D Mg

20 El bario, con número atómico 56, es un elemento del grupo 2 de la tabla periódica (debajo del estroncio, con número atómico 38). ¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre el bario es incorrecta?

- A Su primera energía de ionización es menor que la del estroncio.  
B Tiene dos electrones en su nivel energético más externo.  
C Su radio atómico es menor que el del estroncio.  
D Forma un cloruro con la fórmula BaCl<sub>2</sub>.

21 ¿Cuál de estos elementos se encuentra en el bloque f de la tabla periódica?

- A Ba                                      C Sn  
B Gd                                    D W

22 El elemento X se encuentra en el grupo 5 y el periodo 4 de la tabla periódica. ¿Cuál de estas afirmaciones es correcta?

- A X tiene 5 niveles energéticos ocupados.  
B X puede formar iones con carga 3<sup>-</sup>.  
C X es un elemento de transición.  
D X tiene 4 electrones de valencia.

*Prueba 1 Nivel superior, noviembre 2013, P6*

23 ¿Qué afirmaciones son correctas para los metales alcalinos desde el Li al Cs?

- I El punto de fusión aumenta  
II La primera energía de ionización disminuye  
III El radio iónico aumenta

- A solo I y II                              C solo II y III  
B solo I y III                            D I, II y III

*Prueba 1 Nivel superior, noviembre 2013, P7*

24 Un elemento tiene las siguientes energías de ionización sucesivas (kJ mol<sup>-1</sup>): 967, 1951, 2732, 4852, 6020, 12 400, 15 450 y 18 900. ¿En qué grupo de la tabla periódica es más probable que encontremos a este elemento?

- A Grupo 1                              C Grupo 13  
B Grupo 2                            D Grupo 15

## Prueba 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

1 a i Define el término energía de ionización. [2]

ii Escribe una ecuación (que incluya símbolos de estado) para el proceso que tiene lugar cuando medimos la energía de primera ionización del aluminio. [1]

b Explica por qué la primera energía de ionización del magnesio es mayor que la del sodio. [3]

c El litio reacciona con el agua. Escribe una ecuación para la reacción y enuncia dos afirmaciones que se podrían realizar durante esta. [3]

*Prueba 2 Nivel medio, noviembre 2005, P4*

2 a i Explica por qué el radio iónico del bromo es menor que el del selenio. [2]

ii Explica qué significa el término electronegatividad y explica por qué la electronegatividad del flúor es mayor que la del cloro. [3]

b Enuncia una observación que se podría realizar para cada una de las siguientes reacciones en disolución acuosa y deduce la ecuación correspondiente.

i Reacción entre el cloro y el yoduro de potasio. [2]

ii Reacción entre los iones plata y los iones bromuro. [2]

c Deduce si cada una de las reacciones de b es una reacción redox o no, dando un motivo en cada caso. [4]

3 a ¿Qué factores determinan el tamaño de un átomo o de un ion? [3]

b i Explica por qué el radio iónico del sodio es mucho menor que su radio atómico. [2]

ii Explica por qué los cationes del grupo 1 aumentan de tamaño cuando aumenta el número atómico. [2]

c Explica por qué el radio iónico del Mg<sup>2+</sup> es menor que el del Na<sup>+</sup>. [2]

d Ordena las especies siguientes según tamaño creciente:

i N, N<sup>3-</sup> [1]

ii Fe, Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> [1]

4 Describe y explica la variación en el radio iónico de los elementos a lo largo del periodo 3 desde el sodio al cloro. [6]

5 Para los elementos del periodo 3 (Na a Ar), enuncia y explica:

a la tendencia general en la energía de ionización [2]

b las excepciones a la tendencia general. [4]

6 Describe el carácter ácido-base de los óxidos de los elementos del periodo 3 (Na a Ar). [3]



## IDEAS FUNDAMENTALES

- Los compuestos iónicos están constituidos por iones que se mantienen unidos en estructuras reticulares gracias a enlaces iónicos.
- Los compuestos covalentes se forman por el hecho de compartir electrones.
- Las estructuras de Lewis (diagramas en los que los electrones se representan con puntos) muestran los dominios electrónicos en la capa de valencia y se emplean para predecir la forma molecular.
- Las propiedades físicas de las sustancias moleculares son consecuencia de los distintos tipos de fuerzas que existen entre sus moléculas.
- Los enlaces metálicos comportan la existencia de una red de cationes con electrones deslocalizados.

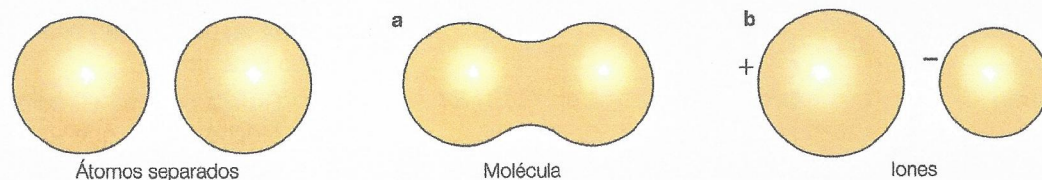
## 4.1 Enlace iónico y estructura

*Los compuestos iónicos están constituidos por iones que se mantienen unidos en estructuras reticulares gracias a enlaces iónicos*

## ■ Enlace iónico

El **enlace iónico** tiene lugar cuando se transfieren uno o más electrones desde la capa externa de un átomo hasta la capa externa de otro átomo. El átomo que pierde un electrón o varios electrones forma un ion cargado positivamente (catión) y el átomo que gana un electrón o varios forma un ion cargado negativamente (anión). El enlace iónico es la atracción electrostática entre iones cargados con cargas opuestas (Figura 4.1).

■ **Figura 4.1**  
Reordenación electrónica durante **a** un enlace covalente y **b** un enlace iónico



El enlace iónico se describe como un enlace no direccional, ya que cada ion es atraído por todos los demás iones de carga opuesta, aunque la atracción disminuye con la distancia. En el enlace covalente, por el contrario, los átomos comparten pares de electrones y es un enlace direccional.

## ■ Formación de iones mediante transferencia de electrones

La formación de un compuesto iónico implica generalmente la reacción entre un metal y un no metal. La reacción entre el sodio y el cloro para formar cloruro sódico es un posible ejemplo de formación de un enlace iónico.

Las ordenaciones electrónicas de los átomos de sodio y de cloro son:

átomo de sodio, Na 2,8,1  
átomo de cloro, Cl 2,8,7

El enlace iónico del cloruro de sodio tiene lugar cuando el electrón de valencia procedente de la tercera capa del átomo de sodio se transfiere al átomo de cloro.

La ordenación electrónica de los iones de sodio y de cloro es:

ion sodio, Na<sup>+</sup> 2,8  
ion cloruro, Cl<sup>-</sup> 2,8,8

Estos iones poseen ordenaciones electrónicas correspondientes a gases nobles estables: el sodio tiene la ordenación electrónica del neón y el ion cloruro tiene la ordenación electrónica del argón.

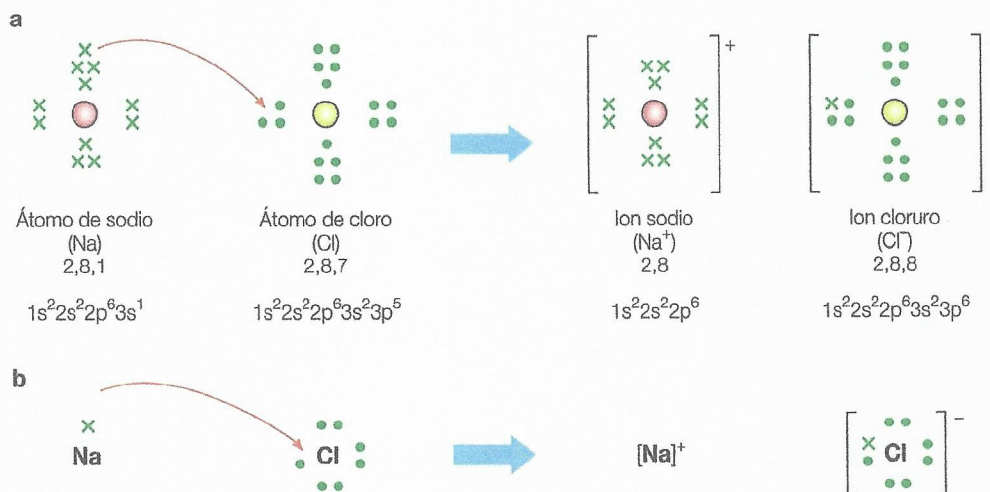
El enlace iónico del cloruro de sodio también se puede describir en términos de configuraciones electrónicas. La configuración del átomo de sodio es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  y la del átomo de cloro es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . En la formación del cloruro de sodio, el electrón del orbital 3s del sodio se transfiere al orbital 3p semipleno del átomo de cloro. La configuración electrónica del ion sodio es  $1s^2 2s^2 2p^6$  y la configuración del ion cloruro es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .



Se pueden emplear diagramas de Lewis para representar la transferencia de electrones que tiene lugar durante la formación de enlaces iónicos. Como ejemplo, en la Figura 4.2 se describe la reacción entre los átomos de sodio y de cloro mediante diagramas de Lewis.

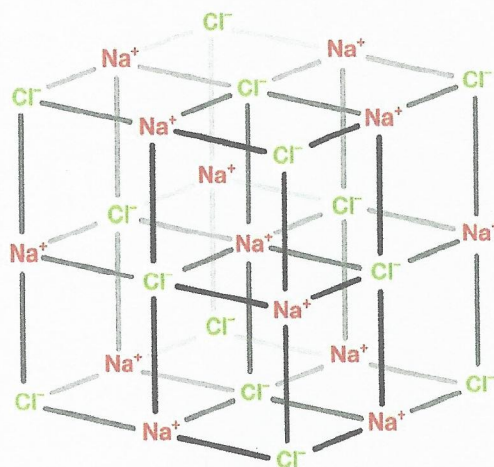
■ Figura 4.2

Enlace iónico en el cloruro de sodio, NaCl, en el que se representan a todos los electrones y b solo los externos o electrones de valencia. La flecha curvada indica la transferencia de un electrón desde el átomo de sodio hacia el átomo de cloro



Los iones se ordenan siguiendo una ordenación regular (Figura 4.3) denominada **red**. En su interior, los iones con cargas opuestas se atraen y los de la misma carga se repelen. Sin embargo, existe una fuerza total, o neta, atractiva. La fortaleza de una red iónica se mide mediante su entalpía reticular. La entalpía reticular es la energía necesaria para descomponer un mol de una red iónica en iones gaseosos (Capítulo 15).

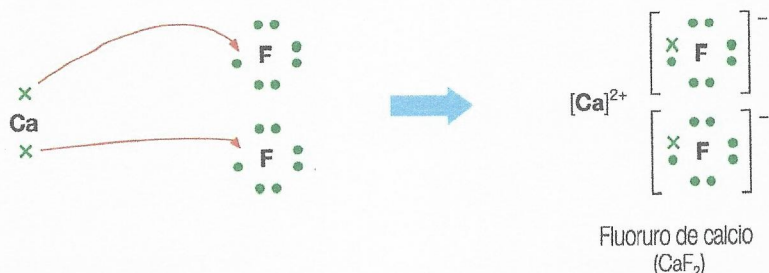
Un átomo de sodio y un ion de sodio poseen propiedades *muy distintas*. Por ejemplo, los iones de sodio se disuelven en agua sin que se produzca reacción química, mientras que los átomos de sodio reaccionan con el agua para formar iones de sodio. Estas diferencias tienen su origen en que el ion sodio está cargado y posee una ordenación electrónica estable. Un ion de sodio posee la misma ordenación electrónica que un átomo de argón, pero tienen propiedades distintas porque el ion de sodio está cargado y tiene un número diferente de protones en su núcleo.



■ Figura 4.3 Red iónica correspondiente al cloruro de sodio

En la Figura 4.4 se representa la transferencia de electrones que tiene lugar durante la formación del fluoruro de calcio. Un átomo de calcio (2,8,8,2) obtiene una capa externa llena mediante la pérdida de dos electrones, transferidos cada uno a uno de los átomos de flúor (2,7). Se forma un compuesto que contiene dos iones fluoruro,  $\text{F}^-$ , por cada ion de calcio,  $\text{Ca}^{2+}$ . La fórmula del compuesto es  $\text{CaF}_2$ . Los compuestos iónicos son siempre neutros desde el punto de vista eléctrico.

1 Describe la formación del fluoruro de calcio, el óxido de sodio y el óxido de aluminio en términos de las configuraciones electrónicas de los átomos implicados y los iones formados después de la transferencia electrónica.



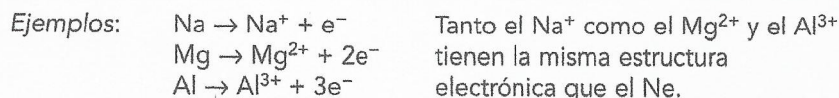
■ Figura 4.4 Diagrama simplificado correspondiente al enlace iónico del fluoruro de calcio,  $\text{CaF}_2$



A los iones positivos se les suele denominar cationes porque cuando se someten a la acción de un campo eléctrico se desplazan hacia el cátodo (el electrodo negativo). Los iones negativos, por el contrario, se desplazan hacia el ánodo (electrodo positivo), por lo que se denominan aniones.

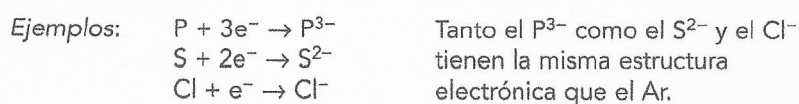
### Formación de iones a partir de los elementos de los grupos 1, 2 y 13

Los elementos de los grupos 1, 2 y 13 tienen solo 1, 2 o 3 electrones en su capa externa. Estos elementos situados al inicio de un periodo pierden electrones para formar iones positivos (cationes). Los iones simples resultantes obedecen la **regla del octeto** (ocho electrones en la capa externa) y su ordenación electrónica equivale a la del gas noble del periodo inmediatamente anterior.



### Formación de iones a partir de los elementos de los grupos 15, 16 y 17

Los elementos de los grupos 15, 16 y 17 tienen 5, 6 o 7 electrones en su capa externa. Estos elementos, situados cerca del final del periodo, *ganan* electrones para formar iones negativos (aniones). Los iones simples resultantes obedecen la regla del octeto y su ordenación electrónica equivale a la del gas noble situado al final del periodo.



### Elementos de los grupos 14 y 18

Las capas externas de los elementos del grupo 18 están completas. Se trata de una ordenación electrónica estable y estos elementos solo forman compuestos con los elementos más reactivos, sobre todo el flúor. Las capas externas de los dos primeros elementos del grupo 14, el carbono y el silicio, están semillenas. Estos dos elementos por lo general no forman iones simples, sino enlaces covalentes. (No obstante, el carbono reacciona con los metales para formar varios carburos metálicos.)

En la Tabla 4.1 se muestran las ordenaciones electrónicas de los átomos y los iones simples de los elementos del periodo 3 de la tabla periódica.

2 Prepara una tabla similar para los elementos del periodo 2.

Grupo	1	2	13	14	15	16	17	18
Elemento	Sodio	Magnesio	Aluminio	Silicio	Fósforo	Azufre	Cloro	Argón
Ordenación electrónica	2,8,1	2,8,2	2,8,3	2,8,4	2,8,5	2,8,6	2,8,7	2,8,8
Configuración electrónica	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Número de electrones en la capa externa	1	2	3	4	5	6	7	8
Ion simple más frecuente	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	–	$\text{P}^{3-}$ (fosfuro)	$\text{S}^{2-}$ (sulfuro)	$\text{Cl}^-$ (cloruro)	–
Ordenación electrónica del ion	2,8	2,8	2,8	–	2,8,8	2,8,8	2,8,8	–
Configuración electrónica del ion	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6$	–	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	–

■ **Tabla 4.1** Ordenaciones electrónicas de los átomos y los iones simples de los elementos del periodo 3

### Regla del octeto

Todos los átomos de gases nobles (excepto el helio) tienen ocho electrones de valencia. Hacia 1920, el químico estadounidense Gilbert Lewis observó que los átomos de elementos de los grupos 1 a 2 y 13 a 17 tendían a ganar, perder o compartir electrones de manera que quedaban rodeados por ocho electrones de valencia. El motivo es que las configuraciones electrónicas de los gases nobles son muy estables. La tendencia a alcanzar configuraciones de gases nobles que presentan muchos átomos de compuestos se denomina «regla del octeto». Un octeto de electrones consiste en cuatro pares de electrones de valencia distribuidos alrededor del átomo. La regla del octeto se aplica tanto a los enlaces iónicos como a los covalentes. Sin embargo, la regla del octeto no se observa en elementos situados más allá del segundo periodo de la tabla periódica, porque estos elementos tienen más de cuatro orbitales de valencia disponibles para el enlace. Lewis realizó muchas contribuciones a la química-física. En 1916 propuso la idea de que un enlace covalente consistía en compartir



un par de electrones. En 1923 formuló la teoría de los pares de electrones de las reacciones ácido-base, conocida actualmente como teoría de Lewis (Capítulo 8). También realizó contribuciones a la termodinámica y fue el primer científico que preparó «agua pesada»,  ${}^2\text{H}_2\text{O}$ .

### Enlace con la teoría del conocimiento

*Las reglas generales que se aplican en química (como la regla del octeto) a menudo presentan excepciones. ¿Cuántas excepciones deben existir para que una regla deje de ser útil?*

Existen varias excepciones generales a la regla del octeto: los compuestos con déficit de electrones, en los que el átomo central tiene un octeto incompleto, los radicales libres (con un electrón desapareado), las moléculas cuyo átomo central está rodeado por más de ocho electrones (un octeto ampliado) y los compuestos del hidrógeno con los metales de transición (bloque d) y los lantánidos (bloque f).

Sin embargo, la regla del octeto es práctica para describir el enlace de la mayoría de los compuestos más frecuentes. Resulta útil a la hora de

introducir un modelo simple (aunque erróneo) del enlace químico basado en el apareamiento de electrones y el alcance de configuraciones de gases nobles.

La química es una materia sutil y complicada y, por tanto, tiene muchas «reglas» empíricas (a veces sin ninguna base teórica firme) basadas en su mayoría en la física. Las «reglas» están hechas para «romperlas», mientras que las «leyes» están para «obedecerlas».

No hay un número concreto de excepciones de una regla química a partir del cual esta regla deja de ser práctica y debe ser abandonada. En todo caso, es un tema que se decide mediante un diálogo activo dentro de la comunidad química.

## Los iones de los metales de transición

La mayoría de los elementos de transición forman más de un ion positivo estable. Por ejemplo, el cobre forma el cobre(I),  $\text{Cu}^+$ , y el cobre(II),  $\text{Cu}^{2+}$ , y el hierro forma el hierro(II),  $\text{Fe}^{2+}$ , y el hierro(III),  $\text{Fe}^{3+}$ . El número romano indica el número de oxidación del metal de transición (Capítulo 9). Resulta útil aprenderse las cargas de los iones positivos simples, y en la Tabla 4.2 se resumen los que se encuentran con más frecuencia. La carga  $2+$  es la carga más habitual que presenta un ion simple de un metal de transición.

Las fórmulas de los compuestos iónicos son fórmulas empíricas (Capítulo 1). Por ejemplo, el cloruro de sodio consiste en una red que contiene un gran número de iones de sodio e iones cloruro en proporción 1:1. Cada ion sodio está atraído por todos los iones cloruro y cada ion cloruro está atraído por todos los iones sodio. Sin embargo, no hay moléculas presentes y, por tanto, solo se puede escribir una fórmula empírica,  $\text{NaCl}$ . Si deseamos hacer hincapié en la naturaleza iónica, podemos escribir la fórmula como  $[\text{Na}^+\text{Cl}^-]$ .

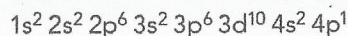
Nombre del metal de transición	Iones positivos simples
Plata	$\text{Ag}^+$
Hierro	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$
Cobre	$\text{Cu}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$
Manganeso	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{3+}$ y $\text{Mn}^{4+}$
Cromo	$\text{Cr}^{3+}$ y $\text{Cr}^{2+}$ (no es estable en aire)

■ **Tabla 4.2** Cargas de los iones de algunos elementos de transición

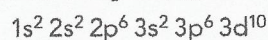
### Perspectivas adicionales

## Configuraciones electrónicas de algunos átomos e iones

El galio es un metal del grupo 13 con la configuración electrónica siguiente:

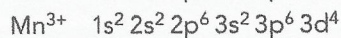
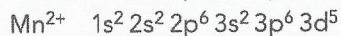
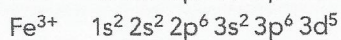
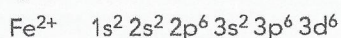


El ion galio(III) se forma por la pérdida de tres electrones de valencia. La configuración electrónica del ion galio(III),  $\text{Ga}^{3+}$ , es:



Una configuración en la que hay un núcleo de gas noble con una configuración externa  $d^{10}$  se denomina una configuración de gas pseudonoble. Un catión  $d^{10}$  es estable porque la tercera capa está completamente llena con 18 electrones, 10 de ellos en la subcapa d.

El ion hierro(II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ) es inestable en disolución, mientras que el ion hierro(III) ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es estable. Los compuestos de hierro(II) se oxidan rápidamente a compuestos de hierro(III). En cambio, el ion manganeso(II) ( $\text{Mn}^{2+}$ ) es estable, mientras que el ion manganeso(III) ( $\text{Mn}^{3+}$ ) es inestable.



Los iones hierro(III) y manganeso(II) son estables como consecuencia de la estabilidad especial asociada a la subcapa 3d semillena (configuración  $d^5$ ) (Capítulo 13).



## Por qué se forman los compuestos iónicos

Debemos remarcar que la causa última de que se produzca un enlace iónico no es la transferencia de electrones para que los iones alcancen la configuración estable de gases nobles. Las afinidades electrónicas de algunos átomos son exotérmicas y desprenden energía, pero arrancar electrones de los átomos y de los iones requiere a su vez de energía, por tanto, la ionización es siempre un proceso endotérmico (Capítulo 3). Lo que impulsa a la formación de compuestos iónicos es que cuando acercamos a los iones para formar un cristal iónico, las fuerzas electrostáticas favorables a esta estructura superan de largo a las variaciones de energía necesarias para la formación de los iones (en fase gaseosa) (en el Capítulo 15 se trata la entalpía reticular y el ciclo de Born-Haber).

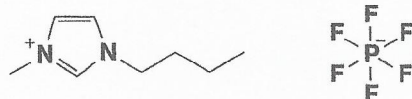
## Estado físico de los compuestos iónicos en condiciones normales

A temperatura y presión ambientales, los compuestos iónicos por lo general son sólidos. Forman cristales y se funden a temperaturas relativamente elevadas. Esto es debido a la presencia de fuerzas atractivas muy intensas que operan entre iones cargados con cargas opuestas. En consecuencia, se necesitan grandes cantidades de energía térmica para vencer las intensas fuerzas inter-iónicas. Cuando hablamos del fuerte enlace metálico queremos decir que las sustancias unidas mediante este tipo de enlace tienen volatilidad baja, es decir, tienen puntos de fusión y de ebullición elevados y la evaporación que experimentan a temperaturas inferiores a su punto de fusión es despreciable.

## Aplicación: los líquidos iónicos como disolventes

Los líquidos iónicos son sales que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. Presentan varias ventajas frente a los disolventes orgánicos que se emplean tradicionalmente en la industria, ya que no son volátiles y, por tanto, no se evaporan y escapan hacia la atmósfera. Los líquidos iónicos disuelven diversos compuestos orgánicos polares, son estables cuando se calientan hasta temperaturas bastante elevadas y son no inflamables. Además, se pueden reutilizar porque se pueden recuperar fácilmente de las mezclas de reacción. A los líquidos iónicos también se les llama disolventes de diseño porque las distintas combinaciones de iones positivos y negativos producen líquidos iónicos con diferentes propiedades. En la actualidad los químicos están investigando la posibilidad de emplear líquidos iónicos en lugar de los disolventes tóxicos y volátiles que se usan de manera habitual en muchos procesos industriales. Este es un ejemplo de la llamada química verde.

En la Figura 4.5 se representa la estructura de un líquido iónico que contiene un ion positivo orgánico y un ion negativo inorgánico. También se está explorando el uso de los líquidos iónicos como sustancias de intercambio térmico en la generación de energía. Pueden ser útiles para transformar el calor procedente de fuentes a temperatura comparativamente más baja (como la energía solar, la geotérmica, el calor residual de combustión y los últimos ciclos de las centrales eléctricas existentes) en generación de energía de alto valor.



■ Figura 4.5 Estructura del ([BMIM] [PF<sub>6</sub>])

## ■ Predicción del tipo de enlace a partir de los valores de la electronegatividad

El enlace iónico entre dos elementos tiene lugar de forma característica cuando un metal se une químicamente a un no metal. Así, podemos predecir que el enlace en el compuesto fluoruro de bario, BaF<sub>2</sub>, será iónico porque el bario es un metal y el flúor es un no metal.

El enlace iónico se ve favorecido por el hecho de que el elemento metálico y el no metálico sean reactivos. Podemos evaluar la reactividad de los metales y de los no metales mediante los valores de la **electronegatividad** (Capítulo 3). El enlace iónico es más probable cuando hay una gran diferencia entre los valores de la electronegatividad de los dos elementos.

La electronegatividad (Tabla 4.3) de un átomo es la capacidad o el poder que tiene un átomo de un enlace covalente para atraer pares de electrones compartidos. Cuanto mayor es la electronegatividad de un átomo, mayor es su capacidad para atraer pares de electrones. Los elementos más electronegativos son no metales altamente reactivos y los menos electronegativos son los metales reactivos.

Cuando nos desplazamos a lo largo de un periodo (de izquierda a derecha) la electronegatividad generalmente aumenta a causa del aumento de la carga nuclear y la disminución del radio atómico. Cuando descendemos por un grupo, la electronegatividad disminuye porque la combinación de los efectos de aumento del tamaño atómico y de apantallamiento supera al aumento de la carga nuclear (Capítulo 3).



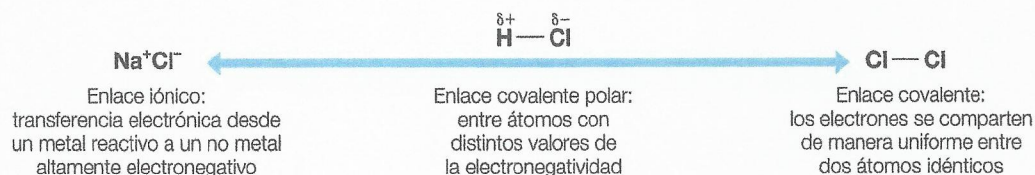
**Tabla 4.3**  
Valores de la  
electronegatividad  
(escala de Pauling)

																H 2,2				He
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne			
Na 0,9	Mg 1,3											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar			
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,4	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,7	Min 1,6	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,6	Br 3,0	Kr			
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,3	Nb 1,6	Mo 2,2	Tc 2,1	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,0	Te 2,1	I 2,7	Xe			
Cs 0,8	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn			
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1																		

Existen algunas reglas generales para predecir el tipo de enlace químico en función de la diferencia en los valores de la electronegatividad:

- Si la diferencia en los valores de la electronegatividad es superior a 1,8, el enlace es iónico.
- Si la diferencia en los valores de la electronegatividad es 0, el enlace es covalente no polar.
- Si la diferencia en los valores de la electronegatividad es superior a 0 pero inferior a 1,8, el enlace es covalente polar.

Los enlaces covalentes polares son enlaces covalentes con carácter iónico (transferencia parcial de electrones). Los enlaces iónicos y covalentes son formas extremas de enlace: los enlaces polares son de naturaleza intermedia. Cuanto mayor es la diferencia entre las electronegatividades de los átomos, mayor es la polaridad del enlace y mayor es el carácter iónico (Figura 4.6).



**Figura 4.6** El espectro del enlace desde el iónico al covalente y a través del covalente polar. Los símbolos delta que aparecen sobre el enlace covalente polar representan cargas fraccionarias sobre los dos átomos

### Ejemplo resuelto

Utiliza los valores de la electronegatividad de la Tabla 4.3 para predecir el tipo de enlace de las moléculas de flúor ( $F_2$ ), yoduro de hidrógeno (HI) y fluoruro de litio (LiF).

Utilizando los valores de la tabla:

Flúor, $F_2$	Diferencia en la electronegatividad = $4,0 - 4,0 = 0$ Enlace covalente no polar, F-F
Ioduro de hidrógeno, HI	Diferencia en la electronegatividad = $2,7 - 2,2 = 0,5$ Enlace covalente polar, $\delta^+H-\delta^-I$
Fluoruro de litio, LiF	Diferencia en la electronegatividad = $4,0 - 1,0 = 3,0$ Enlace iónico, $Li^+F^-$

**3** Deduce la diferencia entre los valores de la electronegatividad en los siguientes enlaces y predice el tipo de enlace: cloro – cloro, hidrógeno – flúor, carbono – cloro, berilio – cloro y carbono – hidrógeno.

### Iones poliatómicos

Muchos iones contienen más de un átomo. A estos tipos de iones se les denomina iones poliatómicos. En la Tabla 4.4 se resumen los nombres, fórmulas y estructuras de los iones poliatómicos que se encuentran con más frecuencia. Muchos de estos iones se estabilizan mediante resonancia (deslocalización  $\pi$ ; véase la página 134).

En compuestos como el sulfato de magnesio,  $MgSO_4$  o  $[Mg^{2+}SO_4^{2-}]$ , el enlace entre los iones sulfato es covalente, pero es iónico entre los iones sulfato y magnesio.



Nombre del ion	Fórmula	Estructura del ion poliatómico	Ejemplo de compuesto
Amonio	$\text{NH}_4^+$		$\text{NH}_4\text{Cl}$ , cloruro de amonio
Oxonio o hidronio	$\text{H}_3\text{O}^+$		$\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$ , ácido hidroclórico (Capítulo 8)
Sulfato(VI)	$\text{SO}_4^{2-}$		$\text{MgSO}_4$ , sulfato de magnesio
Hidrogenocarbonato	$\text{HCO}_3^-$		$\text{KHCO}_3$ , hidrogeno- carbonato de potasio
Nitrato(V)	$\text{NO}_3^-$		$\text{AgNO}_3$ , nitrato(V) de plata
Fosfato(V)	$\text{PO}_4^{3-}$		$\text{K}_3\text{PO}_4$ , fosfato(V) de potasio
Hidróxido	$\text{OH}^-$		$\text{NaOH}$ , hidróxido de sodio
Carbonato	$\text{CO}_3^{2-}$		$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , carbonato de sodio

■ **Tabla 4.4 Iones poliatómicos comunes**

## ■ Nomenclatura de los compuestos iónicos

### Nomenclatura de los cationes

Los compuestos iónicos están constituidos por iones positivos y negativos. El catión siempre se nombra primero y a continuación se nombra el ion negativo. La nomenclatura del ion positivo depende de si es monoatómico o no. Si no lo es, se emplea la nomenclatura de Stock, y si lo es, el nombre depende de si el elemento forma más de un ion positivo.

Por ejemplo, el potasio siempre forma el mismo ion positivo,  $\text{K}^+$ , en todos sus compuestos. El cobre, por el contrario, forma dos iones positivos: cobre(I),  $\text{Cu}^+$ , y cobre(II),  $\text{Cu}^{2+}$ . Por tanto, el nombre cobre es ambiguo. Los nombres de los compuestos de cobre deberían especificar si es cobre(I) o cobre(II). Estos números romanos representan en realidad el estado de oxidación (Capítulo 9), pero este estado está relacionado con la carga. Los elementos que forman un único ion positivo son los metales alcalinos (metales del grupo 1) y los metales terrosos alcalinos (metales del grupo 2). Los metales de transición a menudo forman un intervalo de iones positivos estables. Por ejemplo, el hierro forma el hierro(II),  $\text{Fe}^{2+}$ , y el hierro(III),  $\text{Fe}^{3+}$ .

Consideremos, por ejemplo, el  $\text{CoCl}_2$  y el  $\text{BaCl}_2$ . El cobalto es un metal de transición y probablemente formará dos o más iones estables; por tanto, el nombre es cloruro de cobalto(II). Sin embargo, como el bario se encuentra en el grupo 2, la carga de sus compuestos es siempre +2, por tanto, no es necesario especificar el estado de oxidación («carga») y el compuesto se denomina simplemente cloruro de bario. Hay un único ion positivo poliatómico frecuente, el ion amonio,  $\text{NH}_4^+$ . Por tanto, la fórmula del cloruro de amonio es  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [ $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ ].

### Nomenclatura de los aniones

Si el anión es monoatómico (posee un único átomo), modificamos el nombre del elemento dejando la misma raíz y añadiendo el sufijo *-uro*, que se utiliza para los compuestos binarios metal – no metal. Los nombres de todos los iones monoatómicos terminan en *-uro*, por ejemplo, cloruro,  $\text{Cl}^-$ , oxígeno,  $\text{O}^{2-}$ , y nitrógeno,  $\text{N}^{3-}$ . No obstante, hay unos cuantos iones negativos que están constituidos por más de un átomo y que también terminan en *-uro*, por ejemplo el cianuro,  $\text{CN}^-$ , y el hidruro,  $\text{OH}^-$ .

### Oxianiones

Un oxianión está constituido por un átomo de un elemento más varios átomos de oxígeno que están unidos a este elemento mediante enlace covalente. El oxianión se nombra dejando la misma raíz del elemento y añadiendo el sufijo *-ato* o *-ito*. Si el elemento tiene varios estados de



oxidación es necesario añadir un número romano que indique el estado de oxidación. Como ejemplos de esta nomenclatura tenemos el nitrato(V) de sodio,  $\text{NaNO}_3$  [ $\text{Na}^+ \text{NO}_3^-$ ], el nitrato(II) de sodio,  $\text{NaNO}_2$  [ $\text{Na}^+ \text{NO}_2^-$ ], el sulfato(IV) de potasio,  $\text{K}_2\text{SO}_3$  [ $2\text{K}^+ \text{SO}_3^{2-}$ ] y el sulfato(VI) de potasio,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [ $2\text{K}^+ \text{SO}_4^{2-}$ ]. Hay otros muchos oxianiones que podemos encontrar frecuentemente en los compuestos, por ejemplo el cromato(VI),  $\text{CrO}_4^{2-}$ , el dicromato(VI),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , el etanoato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y el peróxido,  $\text{O}_2^{2-}$ .

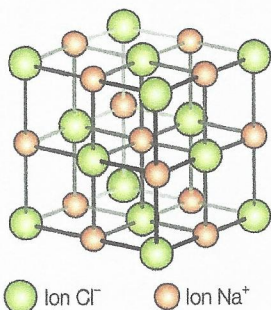
## Deducción de la fórmula y el nombre de un compuesto iónico a partir de sus iones



En la Tabla 4.5 se dan ejemplos de compuestos iónicos, incluyendo los que tienen iones poliatómicos y elementos que presentan estados de oxidación variables. Estos ejemplos nos permiten deducir las fórmulas y los nombres a partir de los iones presentes.

■ **Tabla 4.5**  
Ejemplos de compuestos iónicos incluyendo los que tienen iones poliatómicos

Nombre	Fórmula	Iones	Iones presentes
Oxido de sodio	$\text{Na}_2\text{O}$	$[2\text{Na}^+ \text{O}^{2-}]$	Sodio y oxido
Fluoruro de cobalto(II)	$\text{CoF}_3$	$[\text{Co}^{3+} 3\text{F}^-]$	Cobalto(II) y fluoruro
Nitruro de magnesio	$\text{Mg}_3\text{N}_2$	$[3\text{Mg}^{2+} 2\text{N}^{3-}]$	Magnesio y nitruro
Etanoato de potasio	$\text{CH}_3\text{COOK}$	$[\text{CH}_3\text{COO}^- \text{K}^+]$	Etanoato y potasio
Manganato(VII) de potasio	$\text{KMnO}_4$	$[\text{K}^+ \text{MnO}_4^-]$	Potasio y manganato(VII)
Dicromato(VI) de potasio	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$[2\text{K}^+ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$	Potasio y dicromato(VI)
Fosfato(V) de calcio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$[3\text{Ca}^{2+} 2\text{PO}_4^{3-}]$	Calcio y fosfato
Hidrogenocarbonato de calcio	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$[\text{Ca}^{2+} 2\text{HCO}_3^-]$	Calcio e hidrógeno



■ **Figura 4.7**  
Red iónica del cloruro de sodio



## Estructura de los compuestos iónicos gigantes

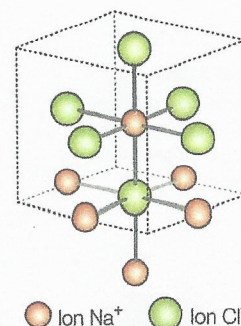
En una sustancia iónica, los iones con cargas opuestas se atraen y los iones con la misma carga se repelen. Por tanto, cada catión de la red está rodeado por varios aniones en su vecindad, y cada anión de la red está rodeado a su vez por varios cationes. Dos cationes o dos aniones nunca están uno al lado del otro. Un cristal iónico simple contiene un enorme número de iones ubicados en unas unidades que se van repitiendo y que se denominan celdas cristalinas. Por este motivo se dice que los sólidos iónicos poseen una **estructura gigante**.

Una de las redes iónicas más simples es la del cloruro de sodio (Figura 4.7). Se trata de una red cúbica simple a la que a veces se denomina también estructura de sal gema. Cada ion de sodio está rodeado por seis iones cloruro; y cada ion cloruro está rodeado a su vez por seis iones sodio. La estructura de las redes iónicas se estableció a partir de estudios de difracción de rayos X (Capítulo 22 de la página web que acompaña a este libro).

### Perspectivas adicionales

### Número de coordinación

En una red iónica, el número de iones que rodea a otro ion de carga opuesta se denomina **número de coordinación**. Se dice que la red del cloruro de sodio es una red 6:6 porque cada ion está rodeado por seis iones de carga opuesta (Figura 4.8). El número de iones de una red iónica depende de los tamaños relativos de los iones y de sus cargas relativas (Capítulo 15).



■ **Figura 4.8** Red iónica del cloruro de sodio en la que se puede ver una coordinación 6:6

### Perspectivas adicionales

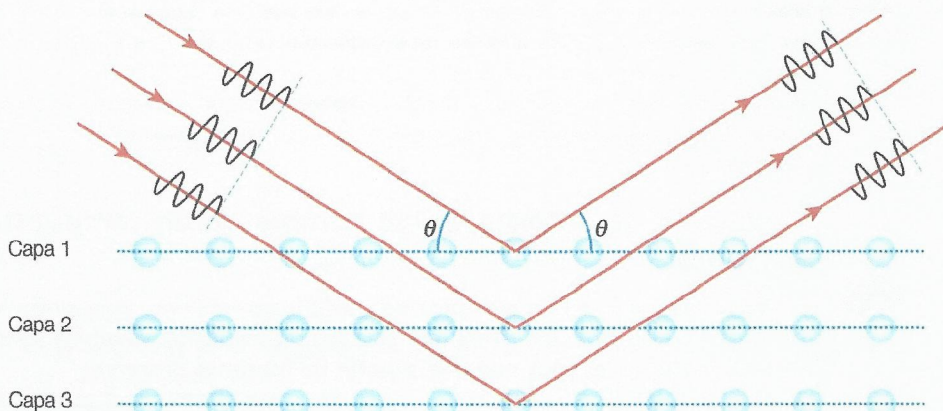
### Análisis de cristales mediante difracción de rayos X

Muchos sólidos son sólidos cristalinos y están constituidos por una ordenación regular tridimensional de átomos, moléculas o iones, conocida como red. Las longitudes de onda de los rayos X y las distancias entre las partículas de un cristal tienen un tamaño similar. Por tanto, los rayos X que inciden sobre la red cristalina formando un ángulo pequeño con la horizontal son difractados (dispersados) (Figura 4.9).



■ Figura 4.9

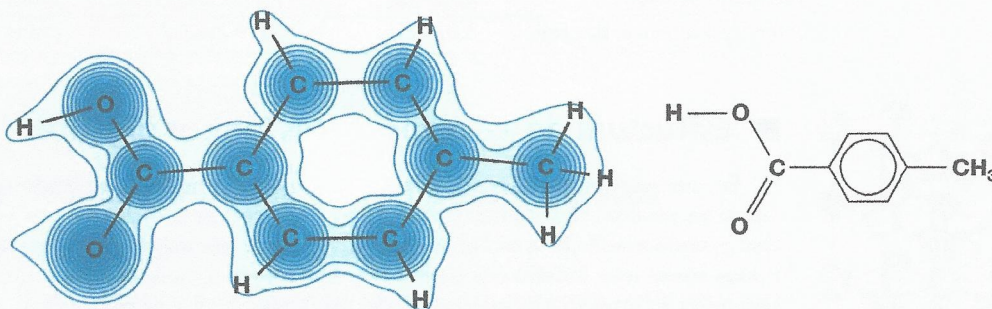
Si las ondas que inciden sobre los planos cristalinos entran y salen en fase, se producen reflexiones importantes de los rayos X



Se fotografía el patrón de difracción de rayos X y se calculan las posiciones de las partículas en el interior de la red mediante un programa informático, que permite generar un mapa de densidad electrónica (Figura 4.10) de las moléculas en la red molecular. Cada curva de nivel conecta puntos con la misma densidad electrónica. Las longitudes y los ángulos de enlace de las moléculas se pueden obtener a partir del mapa de densidad electrónica.

■ Figura 4.10

Estructura de una molécula de ácido 4-metilbenzoico sobrepuesta sobre su mapa de densidad electrónica

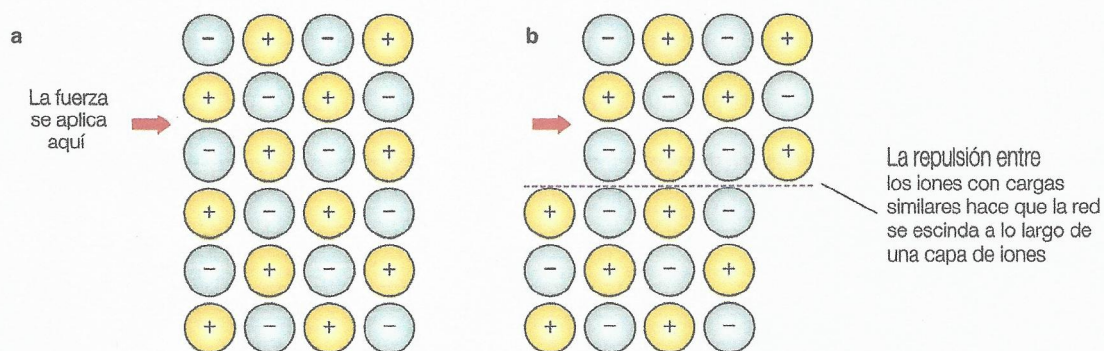


## ■ Propiedades físicas de los compuestos iónicos

La naturaleza quebradiza de un cristal iónico y su capacidad de escindirse en planos es consecuencia de la repulsión mutua entre capas cuando los iones se desplazan como se puede observar en la Figura 4.11.

■ Figura 4.11

Escisión en los sólidos iónicos: una capa de iones a antes y b después de la escisión



■ Figura 4.12

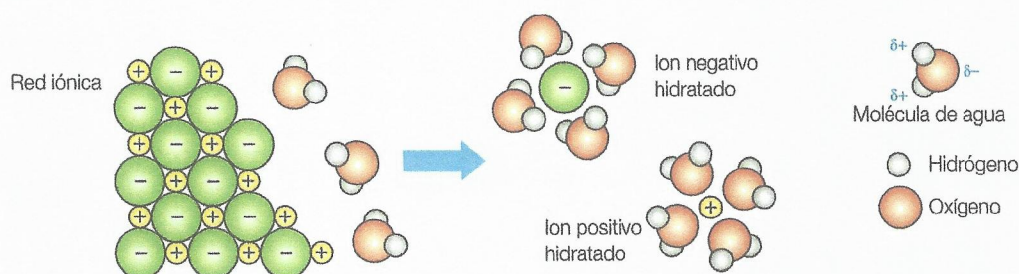
Una muestra impura de corindón, una forma muy dura y cristalina del compuesto iónico óxido de aluminio

La atracción entre iones con cargas opuestas es mucho mayor que las fuerzas repulsivas que actúan entre los iones de la misma carga. Por tanto, la red es relativamente firme y hacen falta grandes cantidades de energía térmica para romperla y separar los iones. Por tanto, los sólidos iónicos son duros (Figura 4.12) y tienen puntos de fusión y ebullición elevados. Las intensas fuerzas electrostáticas que actúan entre los iones de carga opuesta permanecen cuando el sólido se funde para formar un líquido, y, por tanto, los puntos de ebullición son relativamente elevados.



Las fuerzas electrostáticas de atracción mantienen a los iones unidos de forma rígida en la red, razón por la cual los sólidos no pueden conducir la electricidad cuando se les aplica una diferencia de potencial. Sin embargo, cuando se funden o se disuelven en agua para formar una disolución acuosa (si el compuesto es soluble), la red se rompe y los iones se pueden mover libremente, de manera que estas sustancias sí conducen la electricidad. Cuando un sólido iónico se disuelve en agua, las moléculas de agua, móviles, interactúan con los iones de la superficie de la red y se unen a ellos (Figura 4.13). Este proceso se conoce como **hidratación** y se dice que los iones están **hidratados**.

■ **Figura 4.13**  
Disolución de un sólido iónico en agua



### Perspectivas adicionales

## Interacciones ion-dipolo

Los enlaces formados entre los iones y las moléculas de agua se conocen como interacciones ion-dipolo. Durante el proceso de hidratación se desprende energía y, por tanto, es un proceso exotérmico. Los iones hidratados ya no son atraídos por los iones con cargas opuestas y, en consecuencia, penetran en el agua. Al cabo del tiempo, el agua suministrada se encuentra significativamente en exceso, la red ya está completamente rota y todos los iones se han hidratado (véase Capítulo 15). Los aniones y cationes hidratados no se atraen entre sí debido a la presencia de las moléculas de agua.

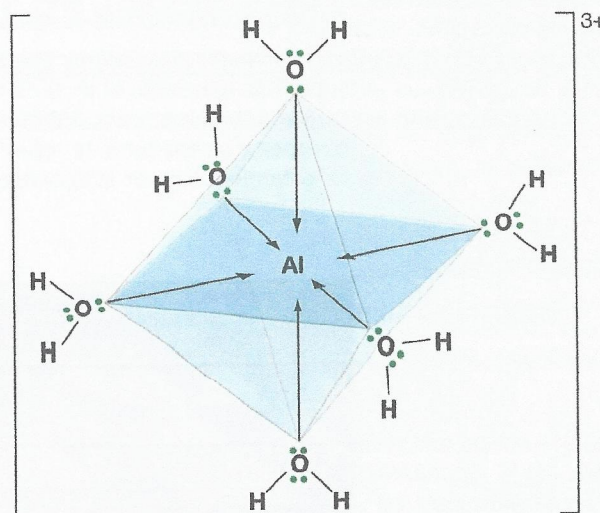
Existen dos tipos de interacciones ion-dipolo: los enlaces ion-dipolo y los enlaces covalentes dativos.

## Enlaces ion-dipolo

Son las fuerzas electrostáticas de atracción que existen entre un ion y la región correspondiente a una molécula de agua (con carga opuesta). Las fuerzas ion-dipolo se forman entre los iones metálicos simples de los grupos 1 y 2 y los aniones.

## Enlaces covalentes dativos

Cuando los orbitales de baja energía 3d y 4s de un ion metálico están vacíos, el ion puede formar enlaces covalentes dativos con moléculas de agua, de manera que se forma un ion complejo. Todos los metales del bloque d y los metales desde el periodo 3 en adelante, por ejemplo los iones de plomo, aluminio (Figura 4.14) y estaño, pueden formar iones complejos con el agua (Capítulo 13). Un par suelto de electrones del átomo de oxígeno se emplea en formar un enlace dativo con el ion metálico central.



■ **Figura 4.14** Estructura del ion hexaacuualuminio



## ■ Investigación y explicación de las propiedades físicas de los compuestos iónicos

Existen numerosas observaciones que ofrecen pruebas empíricas de que un compuesto es iónico. Los compuestos iónicos no conducen la electricidad en estado sólido, pero se convierten en



conductores cuando se funden. A partir de esta observación podemos inferir que el calentamiento rompe la red, liberándose iones móviles. Frecuentemente, justo por debajo del punto de fusión de un sólido iónico, los iones se pueden desplazar suficientemente bien dentro de la red cristalina, de modo que puede haber algo de conducción. Otra posible inferencia que podemos extraer de esta observación es que los iones se forman a partir de los átomos durante el proceso de fusión. Los iones podrían ser el producto de la reacción, en lugar de estar presentes en el sólido antes de esta.

Si un compuesto iónico es soluble, se disolverá en agua para formar una solución conductora. De nuevo, la inferencia es que la conductividad se debe a la presencia de iones, que están presentes a su vez en el estado sólido. La prueba experimental de que los sólidos iónicos contienen iones procede de los estudios de difracción de rayos X y de los cálculos relacionados con las energías reticulares.

Muchos compuestos iónicos son solubles en agua. El agua es un buen disolvente de los cristales iónicos porque está constituida por moléculas polares con un extremo positivo que puede atraer los iones negativos, y un extremo negativo que puede atraer los iones positivos. La capacidad del agua para rodear ambos tipos de iones es lo que la convierte en un disolvente tan eficaz para los cristales iónicos. Esta capa de moléculas de agua se conoce como esfera de hidratación. A muchos procesos de disolución les acompaña también un aumento de la entropía (desorden, véase Capítulo 15), debido a la mezcla que se produce durante la disolución.

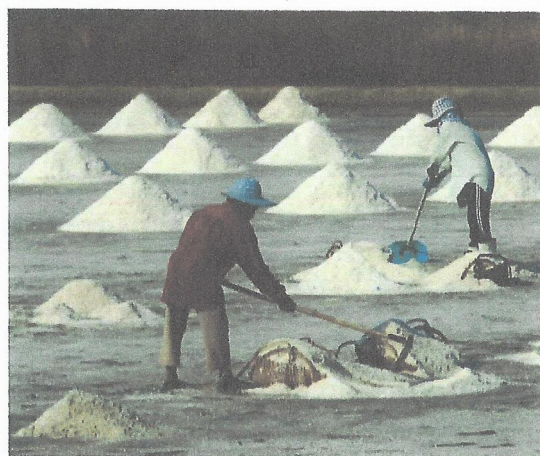
Algunos compuestos iónicos son insolubles en agua. Esa observación se puede explicar infiriendo que el enlace iónico en el interior de la red es más fuerte que los enlaces ion-dipolo que se forman cuando el sólido iónico se disuelve y se hidrata. El aumento de entropía es insuficiente para que el proceso sea favorable. Los compuestos iónicos insolubles generalmente tienen iones pequeños con cargas elevadas y energías reticulares elevadas.

Todos los compuestos iónicos comunes son sólidos no volátiles a temperatura y presión ambientales. Por lo general no experimentan sublimación o una evaporación significativa cuando son calentados.

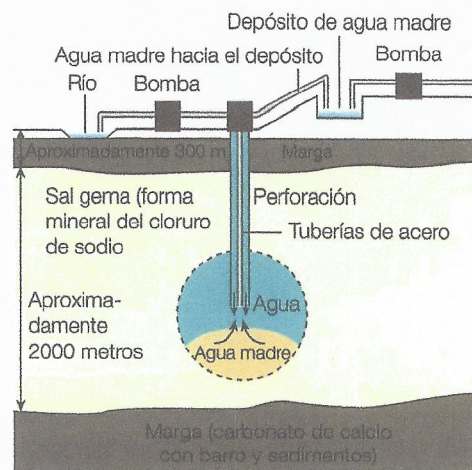
## ■ Extracción del cloruro sódico

El cloruro sódico es un producto químico muy importante que se emplea para sazonar los alimentos y forma parte esencial de nuestras dietas. También es una importante materia prima que se utiliza para obtener otros productos químicos, por ejemplo disolventes, el plástico PVC y el cloro que se utiliza para desinfectar el agua. La manera más antigua de obtener sal marina es mediante la evaporación solar del agua de mar (Figura 4.15). El agua de mar se contiene en el interior de zanjas y se deja que se evapore lentamente bajo la acción de la luz solar.

No obstante, la mayor parte de la sal se extrae del suelo en forma de sal gema o se lleva a la superficie mediante la minería de disolución (Figura 4.16). Se bombea agua hacia el subsuelo y la sal se disuelve en ella, formando una disolución concentrada denominada agua madre, que se bombea a su vez hacia la superficie a medida que se necesita. El agua se puede eliminar mediante calentamiento o por evaporación solar.



■ Figura 4.15 Evaporación solar del agua de mar



■ Figura 4.16 Extracción de sal gema mediante minería de disolución

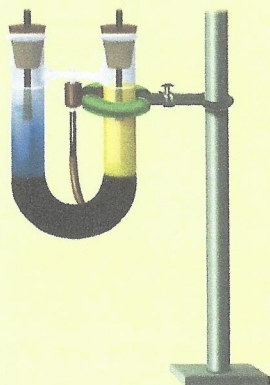


## ■ Pruebas experimentales de la existencia de iones

### Enlace con la teoría del conocimiento

¿Qué pruebas experimentales tenemos de la existencia de iones? ¿Cuál es la diferencia entre una prueba directa y una indirecta?

La mejor prueba experimental de la existencia de iones en los compuestos, como el cloruro de sodio, proviene de los estudios de difracción de rayos X, que permiten tanto localizar las posiciones de los núcleos como establecer un mapa de la densidad electrónica entre ellos. Estos estudios indican que los iones de sodio y de cloro están ordenados según una red regular, y que la densidad electrónica entre los núcleos adyacentes de sodio y de cloro disminuye hasta casi anularse. Estas observaciones son consistentes con la transferencia completa del electrón de valencia del átomo de sodio al cloro.



■ **Figura 4.17**  
Electrólisis del cromato(VI)  
de cobre(II)

La electrólisis ofrece otras pruebas experimentales de la existencia de los iones. Las cargas opuestas se repelen y las similares se atraen, y los resultados observados durante la electrólisis solo se pueden explicar mediante la hipótesis de la existencia de iones móviles que pueden perder o ganar electrones en reacciones que tienen lugar en las superficies de los electrodos. Los iones también se forman mediante el bombardeo electrónico en un espectrómetro de masas y su naturaleza cargada se evidencia por la curvatura de las trayectorias rectas en el vacío en presencia de un campo eléctrico o magnético.

La prueba indirecta de la existencia de iones viene dada porque el concepto de partículas cargadas eléctricamente es consistente con las propiedades de los compuestos iónicos (es decir, tienen temperaturas de fusión elevadas que indican fuerzas de atracción intensas entre los iones, son solubles en disolventes polares y son conductores de la electricidad cuando están fundidos o se encuentran en una disolución acuosa).

La migración de iones en la electrólisis (Figura 4.17) es, posiblemente, la prueba experimental más convincente de la existencia de iones. Por ejemplo, la electrólisis del cromato(VI) de cobre(II) acuoso, de color verde, da lugar a la presencia de un color amarillo (iones cromato(VI)) en el ánodo y un color azul (iones de cobre(II)) en el cátodo.

### Naturaleza de la ciencia

### Uso de las teorías para explicar los fenómenos naturales

Muchas sustancias se pueden clasificar en uno de estos tres grupos: metales, compuestos que contienen no metales y compuestos que contienen metales y no metales. Estas sustancias a menudo tienen propiedades químicas y físicas claras y bien definidas que se pueden describir mediante un modelo de enlace. Estos grupos distintos de sustancias se comportan también de forma diferente como consecuencia de los distintos tipos de enlace que actúan entre sus partículas. Estas diferencias se pueden explicar según la estructura electrónica de los átomos que participan en el enlace.

## 4.2 Enlace covalente

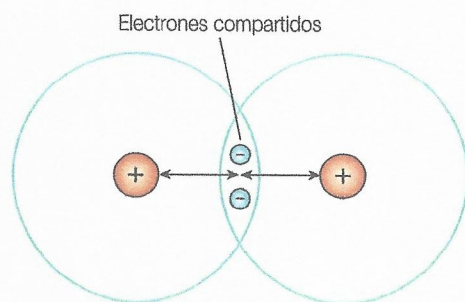
*Los compuestos covalentes se forman por el hecho de compartir electrones*

### ■ Formación de un enlace covalente

La molécula más simple unida mediante enlace covalente es la molécula de hidrógeno,  $H_2$ . Los dos átomos de hidrógeno se mantienen unidos porque sus núcleos están atraídos por el par electrónico compartido por ambos. Los dos átomos son idénticos, y, por tanto, los electrones se comparten por igual y se forma un enlace covalente no polar simple. Este modelo electrostático simple se resume en la Figura 4.18.

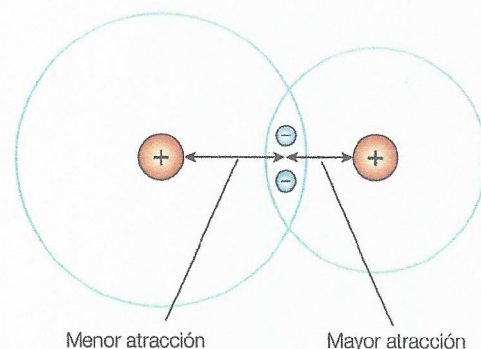
Sin embargo, muy a menudo ocurre que los dos átomos del enlace tienen tamaños muy distintos. El átomo más pequeño atrae al par (o pares) de electrones compartidos con más intensidad porque su núcleo está más cerca de estos y experimenta menos efecto de apantallamiento (Figura 4.19). El átomo más pequeño es más electronegativo y el enlace covalente resultante es un enlace covalente polar simple.





Ambos núcleos se sienten atraídos por el mismo par de electrones. Esto mantiene a los núcleos juntos.

■ **Figura 4.18** Modelo electrostático simple para el enlace covalente de la molécula de hidrógeno,  $H_2$



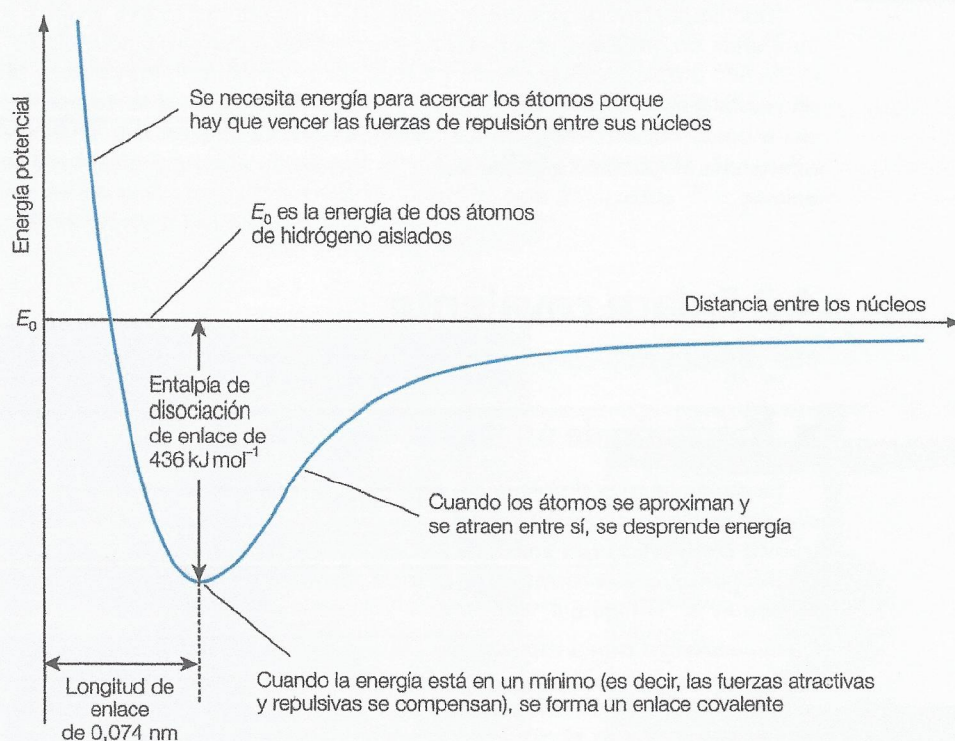
■ **Figura 4.19** Electrones compartidos de forma desigual en un enlace covalente polar

### Perspectivas adicionales

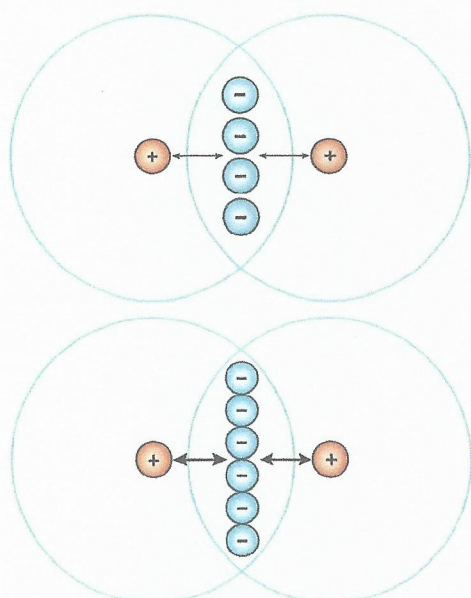
### Modelo simple del enlace covalente

Consideremos las variaciones energéticas asociadas a la formación de un enlace covalente simple a partir de dos átomos de hidrógeno (Figura 4.20). Cuando los dos átomos de hidrógeno se aproximan, cada núcleo empieza a atraer al electrón del otro átomo. Se comienza a formar el enlace covalente y se desprende energía. Sin embargo, si los dos átomos de hidrógeno se aproximaran demasiado, habría una repulsión considerable entre los núcleos y la energía potencial del sistema aumentaría. El enlace covalente de la molécula de hidrógeno representa una posición de equilibrio o compensación en la que las fuerzas de atracción entre los núcleos y los electrones de enlace se corresponden exactamente con las fuerzas de repulsión entre los dos núcleos. Este simple «modelo de muelle» de los enlaces covalentes se emplea en la espectroscopia de infrarrojos (Capítulo 11). La distancia entre los dos núcleos de hidrógeno enlazados se denomina longitud de enlace, y la energía por mol necesaria para separar los átomos del enlace se denomina entalpía de disociación de enlace (Capítulo 5).

■ **Figura 4.20** Variación en la energía potencial de dos átomos de hidrógeno en función de la variación en la distancia entre ellos







■ **Figura 4.21** Modelo electrostático simple de los enlaces covalentes de la molécula de oxígeno,  $O_2$ , y de la molécula de nitrógeno,  $N_2$

## ■ Enlace múltiple

En ocasiones solo se puede alcanzar una ordenación electrónica estable cuando los dos núcleos comparten más de un par de electrones. Cuando se comparten dos pares de electrones se forma un doble enlace, que se representa mediante dos líneas. La molécula de oxígeno,  $O_2$ , contiene un doble enlace y se representa como  $O=O$ . Un triple enlace corresponde a compartir tres pares de electrones de manera que cada átomo contribuye con tres electrones, lo que ocurre, por ejemplo, en la molécula de nitrógeno. Cada triple enlace se representa con una línea triple. La molécula de nitrógeno,  $N_2$ , contiene un triple enlace y se representa como  $N\equiv N$ . En la Figura 4.21 se representan modelos simples electrostáticos de las moléculas de oxígeno y de nitrógeno.

## Fortaleza del enlace

Los enlaces dobles son más fuertes que los simples (para el mismo par de átomos) porque los dos núcleos comparten más pares de electrones. Los enlaces triples son más fuertes que los dobles (para el mismo par de átomos). Esta observación se puede explicar por el incremento de la atracción entre los núcleos y los pares de electrones compartidos (basándonos en el modelo clásico simple del enlace covalente).

En consecuencia, la fortaleza de los enlaces (medida como entalpías de enlace) aumenta, y la longitud del enlace disminuye, desde los enlaces simples a los triples, pasando por los dobles (para el mismo par de átomos), lo que se ilustra en la Tabla 4.6 para el elemento carbono.

Esta relación se observa de forma característica en los átomos de otros enlaces covalentes. Por ejemplo, el ácido acético (etanoico),  $CH_3-COOH$ , contiene dos enlaces carbono-oxígeno, uno simple y uno doble. El doble enlace,  $C=O$  (longitud 0,122 nm), es significativamente más corto que el simple,  $C-O$  (0,143 nm).

■ **Tabla 4.6**  
Entalpías y longitudes  
de enlace de los enlaces  
carbono-carbono

Tipo de enlace	Entalpía de enlace/ $\text{kJ mol}^{-1}$	Longitud del enlace/nm
Simple ( $C-C$ )	348	0,154
Doble ( $C=C$ )	612	0,134
Triple ( $C\equiv C$ )	837	0,120

Las longitudes y las fortalezas de los enlaces de la molécula de benceno tienen valores intermedios entre las de los enlaces simples carbono-carbono y los enlaces dobles carbono-carbono, lo que indica que la molécula es un híbrido de resonancia.

## Naturaleza de la ciencia

## Empleo de las teorías para explicar los fenómenos naturales

El enlace iónico y el covalente se tratan y se describen separadamente, pero en la práctica existen muchos ejemplos de sustancias con un enlace que tiene carácter tanto iónico como covalente. Los modelos simples y extremos que representan los enlaces iónico y covalente descritos en este capítulo son muy prácticos a la hora de describir las estructuras y las propiedades de los compuestos.

Cuando un compuesto presenta un carácter covalente fuerte, cabe esperar que sea molecular, con todas las propiedades características asociadas a las estructuras moleculares simples, como puntos de fusión y de ebullición relativamente bajos y un comportamiento no electrolítico en agua. Esto significa que la disolución contendrá moléculas y no será conductora. Las sustancias moleculares simples son también no conductoras en los estados sólido y líquido. Sin embargo, algunas sustancias moleculares reaccionan con el agua para desprender iones, lo que se conoce como hidrólisis. Un ejemplo es el cloruro de aluminio anhidro, que reacciona con el agua en una reacción de hidrólisis para formar hidróxido de aluminio y ácido clorhídrico.

Cuando el enlace es esencialmente iónico, cabe esperar que los compuestos sean cristalinos, quebradizos, sólidos con puntos de fusión elevados y que muestren comportamiento electrolítico en agua. En consecuencia, la disolución será buena conductora debido a la presencia de iones móviles aunque, sin duda, hay excepciones: por ejemplo, hay un grupo de compuestos iónicos que son líquidos en condiciones normales.

La aproximación más simple para predecir el tipo de enlace es suponer que el enlace entre un metal y un no metal es iónico y que el enlace entre dos no metales es covalente. Esta «regla» permite predicciones muy exactas, pero hay diversas excepciones. Por ejemplo,  $AlCl_3$  y  $PbCl_4$  son esencialmente covalentes. Una aproximación más sofisticada es la que consiste en utilizar la diferencia de electronegatividades como el criterio principal para determinar si el enlace será mayoritariamente iónico o covalente.



## ■ Polaridad del enlace

Hemos visto que los valores de electronegatividad se pueden utilizar para predecir si un enlace será iónico o covalente. Las polaridades relativas de los enlaces covalentes también se pueden predecir a partir de los valores de la electronegatividad. Cuanto mayor es la diferencia entre las electronegatividades de los átomos que forman el enlace covalente, más desigual es la compartición de electrones y más polar es el enlace.

En la Tabla 4.7 se muestran las electronegatividades correspondientes a algunos elementos.

■ **Tabla 4.7**  
Valores de la  
electronegatividad  
de seis elementos

Elemento	F	O	N	Cl	C	H
Electronegatividad	4,0	3,4	3,0	3,2	2,6	2,2

Los valores citados indican que tanto el enlace C–Cl como el C–O son polares. No obstante, el enlace C–O (diferencia de electronegatividad de 0,8) es más polar que el C–Cl (diferencia de electronegatividad de 0,6). El enlace N–Cl, sin embargo, es no polar porque la diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y el cloro es igual a cero. El enlace C–H (diferencia de electronegatividad de 0,4) tiene una polaridad muy baja.

## ■ Polaridad del enlace y momento dipolar

### Enlaces no polares y enlaces covalentes

Las moléculas diatómicas de elementos, como el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y los halógenos, están constituidas por dos átomos idénticos unidos por un enlace covalente. Los electrones compartidos en el enlace están distribuidos de forma simétrica alrededor de los dos núcleos y son atraídos igualmente por ambos, porque los dos átomos del enlace son idénticos y tienen los mismos valores de la electronegatividad. Este tipo de enlace se denomina enlace no polar.

Cuando dos átomos con valores *diferentes* de la electronegatividad forman un enlace covalente, los pares compartidos de electrones de enlace serán atraídos con más fuerza por el elemento más electronegativo y, en consecuencia, se producirá una distribución asimétrica de los electrones de enlace.

Por ejemplo, en la molécula de cloruro de hidrógeno, el átomo de cloro (más electronegativo) atrae el par electrónico de enlace con más fuerza que el átomo de hidrógeno. En consecuencia, el átomo de cloro tiene una carga negativa parcial o fraccionaria y el átomo de hidrógeno tiene una carga positiva parcial o fraccionaria. La molécula de cloruro de hidrógeno se describe como **polar** y el enlace de la molécula de cloruro de hidrógeno se describe como **covalente polar**.

Los centros de las cargas positivas y negativas de las moléculas polares no coinciden. Uno de los extremos de una molécula polar tiene una carga positiva parcial y el otro extremo tiene una carga negativa parcial. El grado de polaridad del enlace depende de la diferencia en los valores de la electronegatividad de los dos elementos.

La polaridad de la molécula de cloruro de hidrógeno se puede indicar de dos maneras (Figura 4.22). Por convenio, la flecha siempre apunta desde la carga positiva a la negativa. Los símbolos « $\delta^+$ » y « $\delta^-$ » representan, respectivamente, la carga parcial positiva y la carga parcial negativa de los átomos de hidrógeno y de cloro. La flecha denota el desplazamiento de la densidad electrónica hacia el átomo de cloro, más electronegativo. La cruz del extremo de la flecha representa un signo más que indica el extremo positivo (el átomo menos electronegativo).

La separación de carga en un enlace polar se denomina **polarización**. Cuando dos cargas eléctricas de signo contrario están separadas por una distancia pequeña, se establece un **dipolo**. La magnitud del dipolo se mide mediante el momento dipolar.



Cloruro de hidrógeno

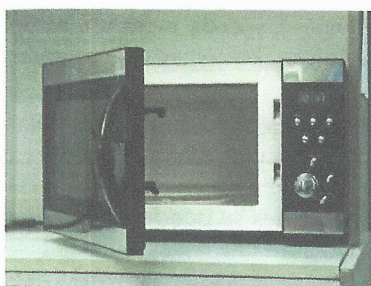
■ **Figura 4.22**  
Polaridad de enlace en  
la molécula de cloruro  
de hidrógeno



### Deducción de la naturaleza polar de un enlace covalente a partir de los valores de la electronegatividad

La diferencia en los valores de la electronegatividad entre dos átomos no metálicos en un enlace covalente proporciona una indicación aproximada de la naturaleza polar del enlace covalente. Cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad, mayor es la naturaleza polar del enlace covalente. Por ejemplo, el enlace H–F es muy polar porque la diferencia entre los dos valores de la electronegatividad es 1,8. La electronegatividad del flúor es 4,0 y la del hidrógeno es 2,2. Sin embargo, el enlace N–O será menos polar porque la diferencia en los valores de la electronegatividad es solo 0,4. La electronegatividad del oxígeno es 3,4 y la del nitrógeno es 3,0.





■ Figura 4.23 Horno microondas

### Aplicación: Cocinar con moléculas polares usando microondas

Las microondas son una forma de radiación electromagnética con longitudes de onda que van desde valores tan grandes como un metro, hasta valores tan pequeños como un milímetro, o, de forma equivalente, con frecuencias entre 300 MHz (0,3 GHz) y 300 GHz. El rango de energías va de 0,0100 a 1,00 kJ mol<sup>-1</sup>.

Los hornos microondas (Figura 4.23) funcionan irradiando los alimentos con microondas de frecuencia 2,45 GHz. Los enlaces del agua y de otras moléculas polares absorben la energía de estas microondas, que se distribuye como resultado de las colisiones moleculares y, finalmente, se convierte en vibraciones y rotaciones, con lo que el alimento se calienta. Este es el principio que subyace en la cocina con microondas.

## ■ Nomenclatura de los compuestos inorgánicos

En los compuestos que contienen dos átomos no metálicos, se explicita el número de átomos del elemento o número de oxidación, por ejemplo monóxido de carbono, CO, donde el prefijo *mono-* significa uno, y dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, donde *di-* significa dos. El dióxido de azufre es SO<sub>2</sub>, pero también se puede nombrar como óxido de azufre(IV), donde IV (4) es el número de oxidación del azufre. El trióxido de azufre, SO<sub>3</sub>, donde *tri-* significa tres, también se puede nombrar como óxido de azufre(VI). Existe un pequeño número de moléculas simples que no siguen estas reglas. Por ejemplo el agua, H<sub>2</sub>O, el amoníaco, NH<sub>3</sub> y el metano, CH<sub>4</sub>.

- 4 Nombra las moléculas siguientes: PBr<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, PbCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>4</sub>, ICl y SF<sub>6</sub>.

### Naturaleza de la ciencia

### Uso de las teorías para explicar los fenómenos naturales

El químico estadounidense Gilbert Lewis (1875-1946) sugirió una manera simple de representar los electrones de valencia de un átomo y seguir su rastro durante la formación del enlace. Estos diagramas se conocen como estructuras de Lewis (Tabla 4.8) y remarcan la importancia de los pares de enlace en las moléculas y del logro de una ordenación electrónica de gas noble estable. Esto último se conoce como regla del octeto y, aun con las excepciones a esta regla, se trata de un modelo útil para introducir muchos conceptos importantes relacionados con el enlace.

■ Tabla 4.8

Estructuras de Lewis de algunos elementos de los periodos 2 y 3

Grupo	Configuración electrónica	Diagrama de Lewis	Configuración electrónica	Diagrama de Lewis
1	Li 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	Li•	Na [Ne] 3s <sup>1</sup>	Na•
2	Be 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	•Be•	Mg [Ne] 3s <sup>2</sup>	•Mg•
13	B 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	•B•	Al [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	•Al•
14	C 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	•C•	Si [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	•Si•
15	N 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	•N•	P [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	•P•
16	O 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	•O•	S [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	•S•
17	F 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	•F•	Cl [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	•Cl•

La cantidad denominada electronegatividad se emplea para estimar si un enlace es no polar, polar o fuertemente iónico. Se define como la capacidad que tiene un átomo de una molécula para atraer un par de electrones hacia sí. La electronegatividad se suele medir en la escala de Pauling y está relacionada con la energía de ionización del átomo y con la afinidad electrónica. El químico estadounidense Linus Pauling (1901-1994) desarrolló la primera escala (de 0 a 4), que es también la más utilizada.

## 4.3 Estructuras covalentes

*Las estructuras de Lewis (diagramas en los que los electrones se representan con puntos) muestran los dominios electrónicos en la capa de valencia y se emplean para predecir la forma molecular*

### ■ Uso de las estructuras de Lewis para describir la formación de enlaces covalentes

En un enlace simple, cada átomo contribuye con un único electrón al par de electrones compartidos, gracias al cual cada átomo alcanza la configuración de gas noble. Cuando dos o más átomos se unen mediante enlaces covalentes, la partícula o la especie química resultante se denomina



**molécula.** Los compuestos covalentes están constituidos por moléculas, y cada molécula es un grupo de átomos que se mantienen unidos mediante enlaces covalentes. Los enlaces covalentes se forman habitualmente entre elementos no metálicos.

Una molécula diatómica es una molécula constituida por dos átomos idénticos unidos por enlaces covalentes. Por ejemplo, el gas hidrógeno existe en forma de moléculas diatómicas,  $H_2$ . La estructura de una molécula de hidrógeno,  $H_2$ , se puede representar mediante una estructura de Lewis (diagrama de puntos electrónicos) (Figura 4.24). Un par de electrones se puede representar mediante puntos, cruces, una combinación de puntos y cruces o mediante una línea. Muchos químicos prefieren utilizar una combinación de puntos y cruces de manera que quede bien claro cuál es el átomo que ha prestado los electrones.

■ Figura 4.24

Estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) para la molécula de hidrógeno,  $H_2$



En la Figura 4.25 se representan las estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) para la molécula de cloro,  $Cl_2$ . Fíjate en que se deben representar los pares de electrones solitarios (no compartidos) y que  $Cl-Cl$  no es una estructura de Lewis porque no muestra los pares solitarios de los dos átomos de cloro. Las estructuras de Lewis solo incluyen los electrones externos o de valencia porque estos electrones son los que están relacionados con el enlace.

■ Figura 4.25

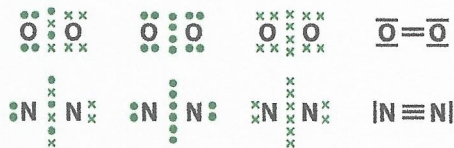
Estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) para la molécula de cloro,  $Cl_2$



En el caso de los elementos oxígeno y nitrógeno, para alcanzar una ordenación estable de gas noble se deben compartir, respectivamente, dos y tres pares de electrones entre los dos átomos o sus moléculas. La molécula de oxígeno tiene un doble enlace y la de nitrógeno, uno triple (Figura 4.26).

■ Figura 4.26

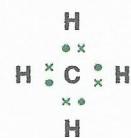
Estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) para las moléculas de oxígeno y nitrógeno



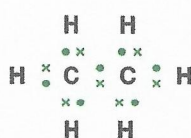
Los diagramas de puntos electrónicos también se pueden diseñar para moléculas o compuestos. En la Figura 4.27 se muestran los diagramas de puntos electrónicos para las moléculas de cloruro de hidrógeno, metano, agua, amoníaco, etano, eteno y dióxido de carbono. Todos los diagramas representan moléculas en las que los átomos enlazados han alcanzado la ordenación electrónica de gas noble.

■ Figura 4.27

Estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) para una selección de compuestos covalentes simples



Metano,  $CH_4$



Etano,  $C_2H_6$



Amoníaco,  $NH_3$   
(un par solitario sobre el nitrógeno)



Eteno,  $C_2H_4$



Agua,  $H_2O$   
(2 pares solitarios sobre el oxígeno)



Dióxido de carbono,  $CO_2$   
(2 pares solitarios sobre cada oxígeno)

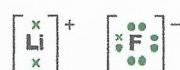


Cloruro de hidrógeno,  $HCl$   
(3 pares solitarios sobre el cloro)

Las estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) también se pueden representar para mostrar la formación de iones en los compuestos iónicos (Figura 4.28).

■ Figura 4.28

Estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) para el fluoruro de litio,  $LiF$ , y el sulfuro de sodio,  $Na_2S$



Fluoruro de litio



Sulfuro de sodio



Las estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) de los iones poliatómicos (Figura 4.29) y las de las moléculas se diferencian únicamente en que en los iones debemos considerar la carga cuando contamos electrones de valencia. Los electrones son negativos, por tanto, los iones con carga negativa tienen electrones adicionales (a veces marcados con un cuadrado), mientras que a los iones positivos les faltan electrones. Varios iones poliatómicos tienen enlaces dativos, en los que los dos electrones del enlace covalente provienen de uno de los dos átomos que forman el enlace.

■ **Figura 4.29**  
Estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) para los iones hidruro, cianuro y carbonato



Las estructuras de Lewis también se pueden representar utilizando puntos, cruces y diagramas de Venn (Figura 4.30). Este enfoque se utiliza para moléculas complicadas porque permite ver rápidamente en qué enlace se encuentran los electrones.

■ **Figura 4.30**  
Estructuras de Lewis incluyendo diagramas de Venn para las moléculas de etano, trifluoruro de fósforo y peróxido de hidrógeno



## Diseño de estructuras de Lewis para moléculas e iones

Para diseñar estructuras de Lewis de moléculas e iones generalmente se siguen estos pasos:

- Calcular el número total de electrones de valencia de todos los átomos de la molécula o del ion. El número de electrones de valencia se deduce a partir del grupo en el que se encuentra cada átomo en la tabla periódica.
- Disponer todos los átomos rodeando el átomo central y utilizando un par de electrones por enlace. El átomo central suele ser el átomo menos electronegativo. El hidrógeno nunca es un átomo central.
- Asignar los electrones restantes a los átomos terminales, de manera que cada uno de ellos tenga ocho electrones. No obstante, si el hidrógeno es el átomo terminal, solo puede aceptar dos electrones.
- Colocar todos los electrones sobrantes en el átomo central. En el caso de elementos del periodo 3, como el azufre y el fósforo, el átomo central puede tener más de ocho electrones.

### Ejemplo resuelto

Dibuja la estructura de Lewis (diagrama de puntos electrónicos) para el cianuro de hidrógeno, HCN.

- El número total de electrones de valencia es 10: uno del átomo de hidrógeno, cuatro del átomo de carbono y cinco del átomo de nitrógeno.
- En los enlaces alrededor del átomo central se emplean cuatro electrones:



- Quedan seis electrones por colocar. El hidrógeno ya no puede aceptar más en su capa externa porque ya tiene dos electrones, de modo que estos seis electrones se pueden colocar alrededor del átomo de nitrógeno, que puede acomodar ocho electrones en su capa externa. Ya no quedan más electrones para el átomo central de carbono.



- El átomo central no tiene suficientes electrones para formar un octeto. Por tanto, desplazamos dos pares solitarios de electrones procedentes del átomo de nitrógeno al átomo de carbono para formar un enlace triple entre ambos átomos.





### Perspectivas adicionales

## La regla del octeto

Cuando un átomo forma un enlace químico ganando, perdiendo o compartiendo electrones de valencia, su configuración electrónica acaba siendo la misma que la del gas noble situado al final del mismo periodo o al final del periodo anterior de la tabla periódica. Los gases nobles del grupo 18 (con la excepción del helio) poseen un octeto estable (es decir, ocho electrones) en las capas externas o de valencia de sus átomos. La formación de enlaces químicos para alcanzar una configuración de gas noble estable se conoce como regla del octeto y se aplica tanto a los enlaces iónicos como a los covalentes, aunque existen varias excepciones.

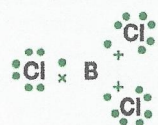
## Moléculas que no obedecen la regla del octeto

Existen varias moléculas que no obedecen la regla del octeto. Hay tres tipos de excepciones:

- moléculas en las que el átomo central tiene un octeto incompleto
- moléculas en las que el átomo central tiene un octeto ampliado
- moléculas con un número impar de electrones.



■ **Figura 4.31**  
Diagrama de Lewis de la molécula de cloruro de berilio



Tricloruro de boro

■ **Figura 4.32**  
Diagrama de Lewis de la molécula de tricloruro de boro

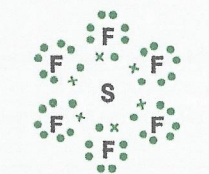
## Octeto incompleto

En la molécula de cloruro de berilio ( $\text{BeCl}_2(\text{g})$ ), el átomo de berilio tiene solo cuatro electrones en su capa de valencia (Figura 4.31). Se dice que la molécula es deficiente en electrones. La molécula de tricloruro de boro es también deficiente en electrones: el átomo central de boro tiene solo seis electrones en su capa de valencia (Figura 4.32). Un ejemplo relacionado de molécula deficiente en electrones es el tricloruro de aluminio,  $\text{AlCl}_3$ . El átomo de aluminio solo tiene seis electrones en su capa de valencia. Todas estas moléculas tienen octetos incompletos.

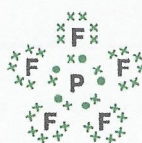
## Octeto ampliado

Las moléculas con un octeto ampliado tienen un átomo central con más de ocho electrones en su capa de valencia (Figura 4.33). Algunos ejemplos son el pentafluoruro de fósforo,  $\text{PF}_5$ , y el hexafluoruro de azufre,  $\text{SF}_6$  (ambos en el Capítulo 14). En el pentafluoruro de fósforo hay cinco enlaces covalentes (es decir, 10 electrones alrededor del átomo de fósforo) y en el hexafluoruro de azufre,  $\text{SF}_6$ , hay seis enlaces covalentes (es decir, 12 electrones alrededor del átomo de azufre).

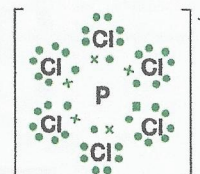
■ **Figura 4.33**  
Estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) del hexafluoruro de azufre,  $\text{SF}_6$ , pentafluoruro de fósforo,  $\text{PF}_5$ , y el  $\text{PCl}_6^-$



Hexafluoruro de azufre,  $\text{SF}_6$



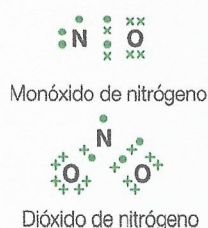
Pentafluoruro de fósforo,  $\text{PF}_5$



Ion hexacloruro de fósforo,  $\text{PCl}_6^-$

Las capas externas de los elementos fósforo y azufre del periodo 3 de la tabla periódica pueden contener hasta 18 electrones. Los elementos del periodo 2 no forman compuestos con más de ocho electrones en la capa externa porque la segunda capa solo puede contener un máximo de ocho electrones. Por tanto, el trifluoruro de nitrógeno,  $\text{NF}_3$ , es una especie estable, pero el pentafluoruro de nitrógeno,  $\text{NF}_5$ , es desconocido. Sin embargo, tanto el trifluoruro de fósforo,  $\text{PF}_3$ , como el pentafluoruro de fósforo,  $\text{PF}_5$ , son moléculas estables.





**Figura 4.34**  
Estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos) de las moléculas de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno

### Moléculas con un número impar de electrones

En la mayoría de las moléculas estables, el número de electrones es par y por tanto se produce un apareamiento completo de electrones. No obstante, existe un pequeño número de moléculas e iones que contienen un número impar de electrones de valencia. El átomo central de la mayor parte de las moléculas con un número impar de electrones procede de un grupo impar, como es el caso del nitrógeno y el cloro. El monóxido de nitrógeno,  $\bullet\text{NO}$ , y el dióxido de nitrógeno,  $\bullet\text{NO}_2$ , son ejemplos de moléculas con un número impar de electrones (Figura 4.34). El radical oxiclora  $\bullet\text{OCl}$  es una forma intermedia que se produce durante la destrucción del ozono por parte de los clorofluorocarbonos.

Las moléculas y los iones con un electrón desapareado se denominan **radicales libres** y su existencia se puede explicar mediante la teoría de enlace del orbital molecular (OM) que veremos en el Capítulo 14. Tanto el monóxido de nitrógeno como el dióxido de nitrógeno existen en forma de híbridos de resonancia (véanse las páginas 134-135) de dos estructuras de Lewis.

5 Dibuja estructuras de Lewis para las especies siguientes:  $^+\text{CH}_3$ ,  $^-\text{CH}_3$  y  $\bullet\text{CH}_3$ .

### Enlace coordinado (dativo)

En algunas moléculas y átomos poliatómicos, los dos electrones a compartir proceden del mismo átomo. El enlace covalente formado se conoce como enlace **coordinado** o **enlace covalente dativo**. En las estructuras de Lewis (diagramas de puntos electrónicos), un enlace coordinado o dativo se suele denotar mediante una flecha que va desde el átomo que dona el par solitario de electrones hasta el átomo que lo recibe.

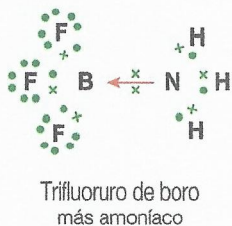
Por ejemplo, la molécula de monóxido de carbono, CO (Figura 4.35), contiene un enlace dativo. Una vez formado, el enlace dativo es indistinguible de los otros dos enlaces covalentes simples.

**Figura 4.35**  
Estructura de Lewis para la molécula de monóxido de carbono, CO



El enlace dativo también se puede encontrar en los compuestos de adición molecular (o aductos), como el trifluoruro de boro más amoníaco,  $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$  (Figura 4.36). El átomo de boro del trifluoruro de boro tiene solo seis electrones en su capa externa y, por tanto, puede aceptar dos electrones adicionales para llenar la capa y obedecer la regla del octeto. El átomo de nitrógeno de la molécula de aluminio dona su par solitario de electrones para formar el enlace dativo entre el nitrógeno y el átomo de boro.

**Figura 4.36**  
Estructura de Lewis para la molécula de trifluoruro de boro más amoníaco,  $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$

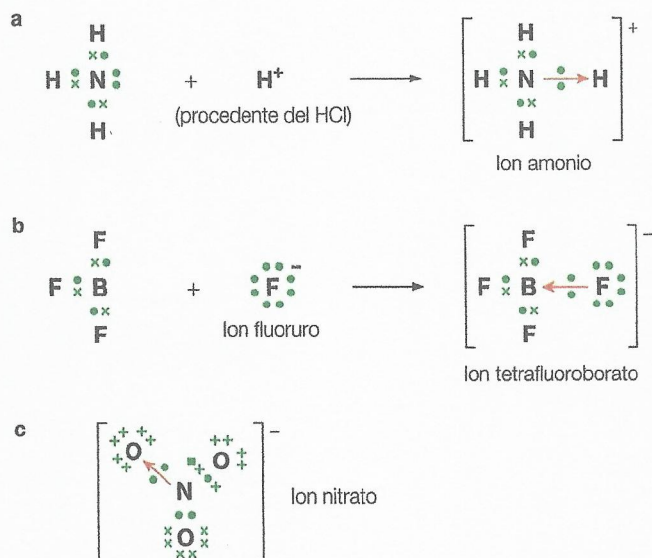


La formación de enlaces dativos entre un par de especies químicas que reaccionan es la base de la teoría sobre los ácidos y bases conocida como teoría de Lewis (Capítulo 18). Los enlaces dativos también están relacionados con la formación de los iones complejos de metales de transición (Capítulo 13). La formación de enlaces dativos suele formar parte de los mecanismos de reacción orgánicos (Capítulo 20). Las disoluciones acuosas de ácidos contienen el ion oxonio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , una especie que se mantiene unida mediante enlace dativo (Capítulo 8).

El enlace dativo también está presente en algunos iones poliatómicos comunes. En la Figura 4.37 se muestran tres ejemplos. El amoníaco y el cloruro de hidrógeno reaccionan rápidamente para formar cloruro amónico, que es un sólido iónico de color blanco con la fórmula  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [ $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ ]. Cuando un ion fluoruro comparte un par solitario con el átomo de boro del trifluoruro de boro, se forma un ion tetrafluoroborato,  $\text{BF}_4^-$ . En el ion nitrato,  $\text{NO}_3^-$ , el átomo de nitrógeno alcanza un octeto formando un enlace dativo con uno de los átomos de oxígeno.



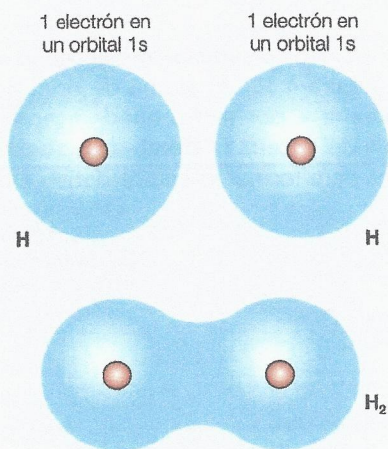
**Figura 4.37**  
Formación de los  
iones a amonio y  
b tetrafluoroborato;  
c estructura del ion  
nitrato



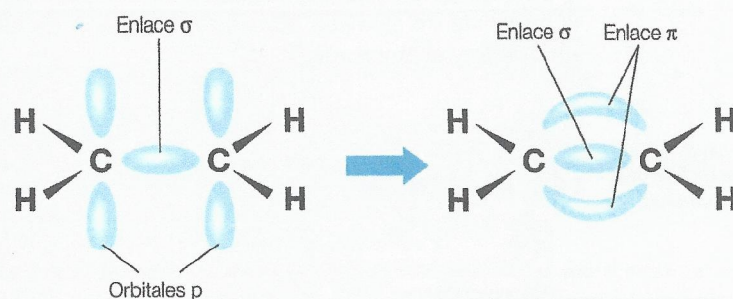
### Perspectivas adicionales

### Enlace y orbitales electrónicos

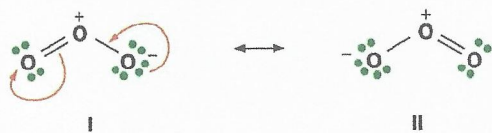
El modelo de Lewis (modelo de los puntos electrónicos) constituye una aproximación al enlace químico muy práctica. Sin embargo, no por ello deja de ser simple. Podemos obtener una mayor comprensión del enlace químico y de las reacciones químicas considerando los orbitales atómicos (Capítulo 12). Los enlaces covalentes se forman cuando los orbitales se solapan para formar orbitales moleculares (Capítulo 14). En el hidrógeno, los dos orbitales atómicos 1s se solapan y se mezclan para formar un enlace  $\sigma$  (sigma) (Figura 4.38). Todos los enlaces simples son enlaces  $\sigma$ . El segundo enlace de un enlace doble, conocido como enlace  $\pi$  (pi) (Figura 4.39), está formado por el solapamiento lateral de orbitales p. El enlace  $\pi$  es más débil que el enlace simple y eso explica por qué el eteno, que tiene un enlace doble carbono-carbono, es relativamente reactivo (Capítulo 20).



**Figura 4.38** Formación de un enlace covalente mediante el solapamiento de orbitales atómicos 1s



**Figura 4.39** Formación del primer enlace (enlace  $\sigma$ ) y del segundo enlace (enlace  $\pi$ ) en la molécula de eteno



**Figura 4.40** Estructuras de Lewis para el ozono

### Estructuras de resonancia

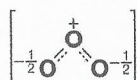
Algunas moléculas e iones tienen estructuras que no se pueden representar mediante una única estructura de Lewis (diagrama de puntos electrónicos). Por ejemplo, el gas trióxígeno (ozono),  $O_3$ , está constituido por moléculas que se pueden representar mediante dos estructuras de Lewis (puntos electrónicos), tal como se muestra en la Figura 4.40. La doble flecha representa la resonancia y las flechas curvadas indican el movimiento de los pares de electrones.



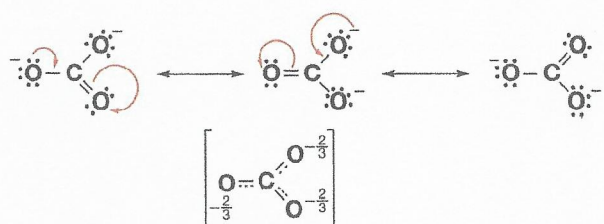
Las dos estructuras de Lewis I y II se conocen como estructuras de resonancia de la molécula de ozono, y son equivalentes salvo por la posición de los electrones de valencia. El término resonancia se refiere a una molécula o un ion poliatómico para el que se pueden diseñar dos o más estructuras de Lewis posibles, pero no la estructura real.

Por ejemplo, las estructuras I y II no representan la estructura real del ozono porque en ellas se muestra la molécula de ozono como si tuviera dos tipos de enlaces: un doble enlace,  $\text{O}=\text{O}$ , con una longitud de enlace de 0,121 nm, y un enlace simple,  $\text{O}-\text{O}$ , con una longitud de enlace de 0,132 nm. El doble enlace es más corto que el enlace simple y, en cambio, los análisis realizados con rayos X indican que los dos enlaces de la molécula de ozono tienen la misma longitud, que es 0,128 nm. En otras palabras, los enlaces de la molécula de ozono son intermedios entre un enlace simple y un enlace doble. Podemos concluir, por tanto, que las dos estructuras de Lewis no pueden representar por sí mismas y de una forma exacta la molécula de ozono, que en realidad es un híbrido de resonancia de las dos (Figura 4.41). Las líneas de puntos indican que los enlaces tienen, parcialmente, carácter doble y tienen electrones  $\pi$  deslocalizados (dispersos) sobre la molécula.

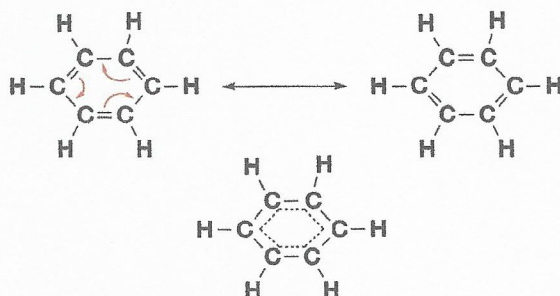
Otras moléculas e iones también muestran resonancia y existen en forma de híbridos de resonancia, como por ejemplo el ion carbonato (Figura 4.42) y la molécula de benceno (Figura 4.43). En el Capítulo 14 se tratan con detalle la resonancia y el concepto de carga formal.



■ Figura 4.41  
Estructura de híbrido de resonancia para el ozono



■ Figura 4.42  
Estructuras de resonancia e híbrido para el ion carbonato



■ Figura 4.43  
Estructuras de resonancia e híbrido para la molécula de benceno

- 6 Dibuja estructuras de resonancia para el ion etanoato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y el ion cianato,  $\text{NCO}^-$ . Ambos iones son híbridos de resonancia de dos estructuras de resonancia.

### Enlace con la teoría del conocimiento

¿Hasta qué punto la necesidad de estructuras de resonancia hace disminuir el valor o la validez de la teoría (de los puntos electrónicos) de Lewis?

La teoría de Lewis fue una teoría pre-cuántica basada en la idea simple de que las estructuras electrónicas estables eran aquellas en las que los átomos podían alcanzar una configuración de gas noble compartiendo electrones o bien transfiriéndolos. Los conceptos de enlace covalente e iónico surgieron a partir de este modelo. En el caso de algunas moléculas, como por ejemplo el benceno, y algunos oxianiones, como el sulfato(VI) y el nitrato(V), no se podían definir enlaces únicos, lo que llevó a introducir las estructuras de resonancia, que constituían una extensión de los conceptos de Lewis para tales casos.

Se podría argumentar que la necesidad de la introducción de estructuras de resonancia no hace disminuir la validez de la teoría de Lewis, porque amplía su utilidad y supera sus limitaciones. Sin embargo, si escogemos el punto de vista de que la teoría de Lewis significa que cada molécula e ion debería poseer su propia y única estructura, debemos aceptar que la existencia de estructuras de resonancia disminuye la validez de la teoría. Pero, entonces, toda teoría científica, en especial la teoría química, tiene sus limitaciones.



Las estructuras de resonancia amplían la utilidad de la teoría de Lewis para explicar la deslocalización electrónica en determinadas estructuras. Las estructuras de resonancia son una parte esencial de la teoría de Lewis que permite la racionalización de las propiedades químicas y físicas de una manera simple y predictiva. La teoría de Lewis sigue el concepto de los enlaces mediante pares de electrones y un ejemplo característico donde se emplea la resonancia es en la descripción de la estructura cíclica del benceno,  $C_6H_6$ , donde las longitudes de enlace C–C son todas iguales. Si utilizamos enlaces mediante pares de electrones e incorporamos enlaces pi, la estructura de Lewis presenta enlaces simples y dobles de manera alterna.

Sin embargo, en este caso, el cambio de los enlaces simples por enlaces dobles y *viceversa*, conduce a una disposición alternativa de la estructura de Lewis, y el modelo de resonancia utiliza la idea de que la estructura real está formada por una combinación de las dos estructuras de resonancia, lo que se representa mediante una doble flecha. Por extensión, cuantas más formas de resonancia se puedan diseñar, más estable es el sistema desde el punto de vista termodinámico.

El éxito de este modelo (enlace de valencia) se demuestra tanto por la reactividad química como por la explicación de propiedades físicas. Por ejemplo:

- el uso de una «flecha curvada» para idear un mecanismo de reacción surge de emplear una de las formas de resonancia, por ejemplo, en una reacción de sustitución en un anillo de benceno (Capítulo 20).
- La acidez relativa de los ácidos que contienen un anillo de benceno, donde la base más ácida es la base conjugada con el mayor número de estructuras de resonancia.

Existen también ejemplos «inorgánicos». Por ejemplo, en el ion nitrato(V),  $NO_3^-$ , todos los enlaces N–O son idénticos y una de las estructuras de Lewis tiene dos enlaces simples y un doble enlace entre el oxígeno y el nitrógeno, los dos átomos de oxígeno enlazados mediante enlace simple llevan carga negativa y el átomo de nitrógeno lleva carga positiva. Se pueden diseñar otras dos estructuras de Lewis en las que cada átomo de oxígeno está enlazado con el de nitrógeno mediante enlace doble, demostrando que todos los enlaces N–O tienen la misma longitud.

¿Qué criterios empleamos a la hora de valorar diferentes explicaciones?

Los químicos emplean diversos criterios para valorar distintas explicaciones (teorías químicas) y existen diversos factores que conducen a una «buena» teoría química, en otras palabras, una teoría que sea duradera y resiliente a los desmentidos empíricos.

Entre estos factores se encuentra la exactitud en la predicción, la consistencia interna (significa que no sería necesario modificar continuamente la teoría para que funcionara en distintas situaciones), la consistencia externa (la teoría no debería estar en desacuerdo con otras teorías químicas o físicas fundamentales), la simplicidad (la teoría debería ser lo más simple posible), la capacidad unificadora (la teoría debería reunir diferentes ramas de la química, de igual modo que la teoría electromagnética de Maxwell reunió la electricidad y el magnetismo) y la fertilidad (la teoría se debería poder aplicar en situaciones para las que originalmente no estaría destinada).

## ■ Teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia

La **teoría de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)** permite predecir las formas de las moléculas y los iones. Si diseñamos la estructura de Lewis de una molécula o un ion poliatómico, podemos predecir la forma de esta molécula o ion mediante esta teoría.

La teoría RPECV afirma que:

- los pares de electrones que rodean al átomo central se repelen entre sí
- los pares de electrones de enlace y los pares de electrones solitarios se disponen de tal forma que se encuentren lo más separados posible.

Los pares enlazados (compartidos) y solitarios (no compartidos) se denominan dominios electrónicos (históricamente, en algunos sistemas, centros de carga negativa).


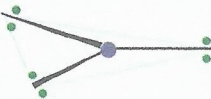
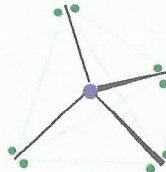
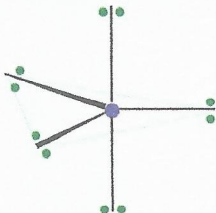
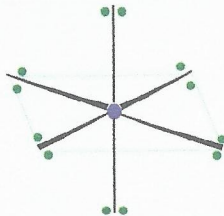
La molécula o el ion poliatómico adopta la forma que minimiza la repulsión entre los pares de electrones de enlace y solitarios. Así, las formas de las moléculas y de los iones poliatómicos vienen determinadas por los pares de electrones y no por los átomos.

## Formas moleculares fundamentales

Existen cinco formas moleculares básicas, tres de las cuales son la lineal, la trigonal plana y la tetraédrica. En la Tabla 4.9 se muestran las disposiciones de los pares electrónicos (centros de carga) que dan lugar a una repulsión mínima, así como las formas básicas de las moléculas. Las otras dos formas básicas adoptadas por las moléculas, trigonal bipyramidal y octaédrica, se estudian en el Capítulo 14.



**Tabla 4.9**  
Formas moleculares  
fundamentales

Forma molecular	Número de pares de electrones	Descripción
	2	Lineal
	3	Triangular plana (trigonal plana)
	4	Tetraédrica
	5	Triangular bipiramidal (trigonal bipiramidal)
	6	Octaédrica

## Formas de las moléculas y ángulos de enlace

Las formas y los ángulos de enlace de las moléculas y los iones están determinados en primer lugar por el número de pares de electrones, aunque este número por sí solo no explica completamente las formas y los ángulos de enlace. Según la teoría RPECV, un par de electrones solitarios repele a los demás pares de electrones con más fuerza de lo que lo haría un par de electrones de enlace. El motivo es que la región ocupada por un par solitario de electrones está más cerca del núcleo de un átomo que la región ocupada por un par de enlace, ya que estos últimos pares están dispersos entre los núcleos de los átomos a los que mantienen unidos. Por tanto, un par solitario puede ejercer un mayor efecto de repulsión que un par de enlace. El orden de la fuerza de repulsión entre los pares de electrones solitarios y los pares de electrones de enlace es:

repulsión (más fuerte) par solitario-par solitario > repulsión par solitario-par de enlace >  
> repulsión (más débil) par de enlace-par de enlace

## Dos pares de electrones

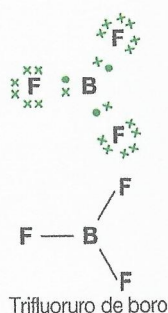
Consideremos la molécula de cloruro de berilio gaseoso,  $\text{BeCl}_2(\text{g})$ . La estructura de Lewis de la molécula indica que solo hay dos pares de electrones (dos dominios electrónicos) en la capa de valencia del átomo de berilio (Figura 4.44). Estos dos pares de electrones intentan separarse lo máximo posible con el objetivo de minimizar la repulsión electrónica. En consecuencia, la molécula de cloruro de berilio adopta una forma lineal con un ángulo de enlace de  $180^\circ$ , porque la separación entre los pares de electrones es máxima cuando se encuentran en lados opuestos del átomo de berilio.



Cloruro de berilio

**Figura 4.44**  
Estructura de Lewis y  
forma molecular del  
cloruro de berilio





■ **Figura 4.45**  
Estructura de Lewis y  
forma molecular del  
trifluoruro de boro

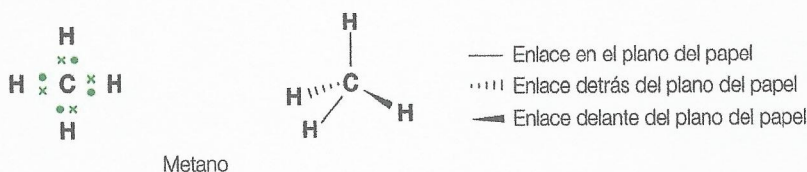
### Tres pares de electrones

El boro es un elemento del grupo 13 de la tabla periódica. Por tanto, tiene tres electrones de valencia. La estructura de Lewis (Figura 4.45) de la molécula de trifluoruro de boro,  $\text{BF}_3$ , muestra que solo hay tres pares de electrones (tres dominios electrónicos) en la capa de valencia del átomo de boro. Estos tres pares de enlace se repelen entre sí de forma equitativa, con el resultado de que la molécula de trifluoruro de boro es una molécula trigonal plana. Los tres enlaces boro-flúor están dirigidos hacia los tres vértices de un triángulo equilátero, de manera que los tres ángulos de enlace son iguales y de valor  $120^\circ$ .

### Cuatro pares de electrones

La molécula de metano,  $\text{CH}_4$ , tiene cuatro pares de electrones de enlace (cuatro dominios electrónicos) ubicados en la capa de valencia del átomo central de carbono. La repulsión entre los pares de electrones de enlace es mínima cuando el ángulo entre estos pares es de  $109,5^\circ$  (el ángulo de un tetraedro). En la Figura 4.46 se emplean cuñas sólidas y cuñas discontinuas para indicar las direcciones de los enlaces.

■ **Figura 4.46**  
Estructura de Lewis y  
forma molecular de la  
molécula de metano



Es importante distinguir entre la orientación o disposición de los pares de electrones en la capa externa y las formas de las moléculas. Estas últimas hacen referencia a las posiciones de los átomos o grupos de átomos situados alrededor del átomo central y no a la orientación de los pares de electrones. La forma de una molécula o ion no solo depende del número de pares de electrones, sino también de si estos son pares de electrones de enlace o pares de electrones solitarios.

Por tanto, hay tres formas moleculares que corresponden a cuatro pares de electrones que están dispuestos alrededor del átomo central formando un tetraedro. Estas formas moleculares se denominan tetraédrica, piramidal y en forma de V/no lineal o curvada. Por ejemplo, la molécula de metano,  $\text{CH}_4$ , tiene forma tetraédrica; la molécula de amoníaco,  $\text{NH}_3$ , es trigonal piramidal, y la molécula de agua,  $\text{H}_2\text{O}$ , tiene forma de V/no lineal o curvada (Figura 4.47). Sin embargo, todas estas moléculas tienen cuatro pares de electrones dispuestos tetraédricamente alrededor del átomo central (de carbono, nitrógeno y oxígeno, respectivamente).

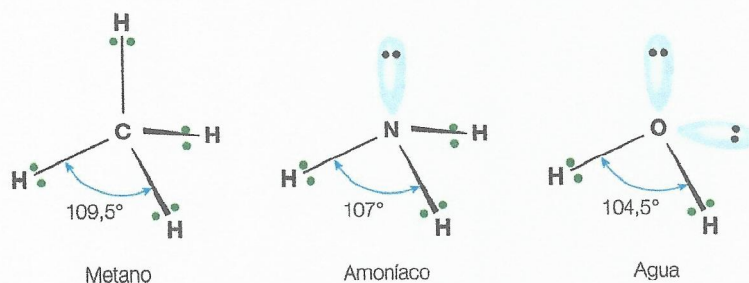
■ **Figura 4.47**  
Estructura de Lewis y  
forma molecular de las  
moléculas de amoníaco  
y de agua



En la Tabla 4.10 se muestran los ángulos de enlace de las moléculas de metano, amoníaco y agua. Los ángulos de enlace disminuyen a medida que aumenta el número de pares de electrones solitarios (Figura 4.48).

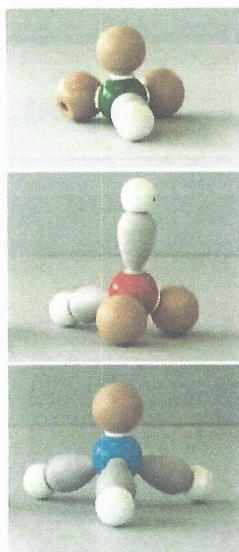
Molécula	Número de pares solitarios	Ángulos de enlace
Metano, $\text{CH}_4$	0	$109,5^\circ$
Amoníaco, $\text{NH}_3$	1	$107,0^\circ$
Agua, $\text{H}_2\text{O}$	2	$104,5^\circ$

■ **Tabla 4.10** Número de pares solitarios y  
ángulos de enlace de las moléculas de metano,  
amoníaco y agua



■ **Figura 4.48** Formas y ángulos de enlace de las moléculas de metano, amoníaco y agua





■ **Figura 4.49**  
Modelos correspondientes a las moléculas de fluoruro de hidrógeno (tres pares solitarios), agua (dos pares solitarios) y amoníaco (un par solitario)

Los ángulos de los enlaces H–C–H de la molécula de metano son de  $109,5^\circ$ . Los ángulos predichos para los enlaces H–N–H del amoníaco serían de  $109,5^\circ$  si todos los pares de electrones se repelerían entre sí de forma equitativa, como ocurre en el metano. En cambio, los ángulos de enlace de la molécula de amoníaco determinados experimentalmente (mediante difracción de rayos X) son de  $107^\circ$ , un valor que es  $2,5^\circ$  menor que el ángulo tetraédrico predicho. Para la molécula de agua, el ángulo de enlace determinado experimentalmente es todavía menor que el predicho.

La disminución gradual del ángulo de enlace es consecuencia de que la repulsión debida al par de electrones solitarios es mayor que la debida al par de electrones de enlace, porque los electrones de un par solitario están más cerca del núcleo que los de un par de enlace. Este efecto repulsivo mayor tiende a acercar los pares de enlace de la molécula de amoníaco, de modo que esta adquiere la forma de un tetraedro distorsionado, con un ángulo de enlace menor del esperado. El efecto es todavía mayor en la molécula de agua, donde la repulsión adicional entre los dos pares solitarios provoca una mayor desviación del ángulo de enlace respecto al tetraédrico (Figura 4.49).

## Enlaces múltiples

Las formas de las moléculas o iones que contienen un enlace doble o triple también se pueden explicar mediante la teoría RPECV. Un enlace doble o triple tiene el mismo efecto que un enlace simple porque todos los pares de electrones de enlace están situados entre los dos átomos formando un enlace covalente. Un enlace doble o triple, por tanto, se cuenta como un único par de enlace (un solo dominio electrónico) a la hora de predecir las fórmulas de las moléculas e iones.

Así, la molécula de dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , tiene una estructura lineal como la del cloruro de berilio (Figura 4.50), y la molécula de eteno,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , es trigonal plana alrededor de cada uno de los dos átomos de carbono (Figura 4.51). Es una molécula plana.



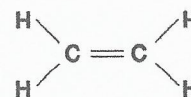
Dióxido de carbono



■ **Figura 4.50** Estructura de Lewis y forma molecular de la molécula de dióxido de carbono



Eteno



■ **Figura 4.51** Estructura de Lewis y forma molecular de la molécula de eteno

## Perspectivas adicionales

7 Deduce las formas moleculares de las especies siguientes:  $^+\text{CH}_3$ ,  $^-\text{CH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_5$  y  $\text{NH}_2^-$ .

## Efecto de la electronegatividad sobre la forma molecular

Las formas de las moléculas e iones están determinadas principalmente por el número de pares de electrones situados alrededor del átomo central de la molécula o ion y por los efectos de cualquier par de electrones sobre los ángulos de enlace. Otro de los factores que afectan al ángulo de enlace es la electronegatividad del átomo central.

## Polaridad de las moléculas

Las moléculas diatómicas que contienen dos átomos de distintas electronegatividades se describen como moléculas polares. Sin embargo, la polaridad de una molécula que contiene más de dos átomos depende tanto de las polaridades de los enlaces como de la forma de la molécula. Las

moléculas que son muy polares tienen momentos dipolares elevados, mientras que las moléculas no polares tienen momento dipolar cero (Tabla 4.11).

Una molécula que contiene más de dos átomos de distintas electronegatividades puede ser no polar aunque contenga enlaces polares. Las moléculas con enlaces polares son no polares porque son simétricas, es decir, el átomo central está rodeado simétricamente por átomos idénticos.

Tanto los dipolos de enlace como los momentos dipolares son magnitudes vectoriales, lo que significa que tienen módulo (tamaño), dirección y sentido. El momento dipolar total de una molécula poliatómica es la suma de sus dipolos de enlace.

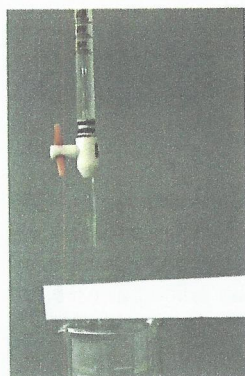
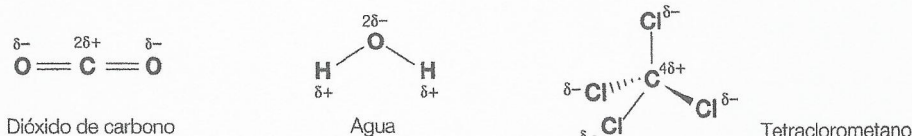
Nombre de la molécula	Fórmula	Polaridad de la molécula
Cloruro de hidrógeno	HCl	Polar
Agua	H <sub>2</sub> O	Polar
Amoníaco	NH <sub>3</sub>	Polar
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	No polar
Tricloruro de boro	BCl <sub>3</sub>	No polar
Metano	CH <sub>4</sub>	No polar
Bromobenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	Polar
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	No polar
Dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	Polar
Tetraclorometano	CCl <sub>4</sub>	No polar

■ **Tabla 4.11** Polaridad de algunas moléculas



En la molécula de dióxido de carbono, los dos dipolos de enlace tienen el mismo módulo pero sentidos contrarios. Por tanto, los dipolos se cancelan vectorialmente y el momento dipolar total es igual a cero (Figura 4.52).

■ **Figura 4.52**  
Polaridad de las  
moléculas de dióxido  
de carbono, agua y  
tetraclorometano



■ **Figura 4.53**  
Efecto de una varilla de  
polietileno cargada sobre  
el agua

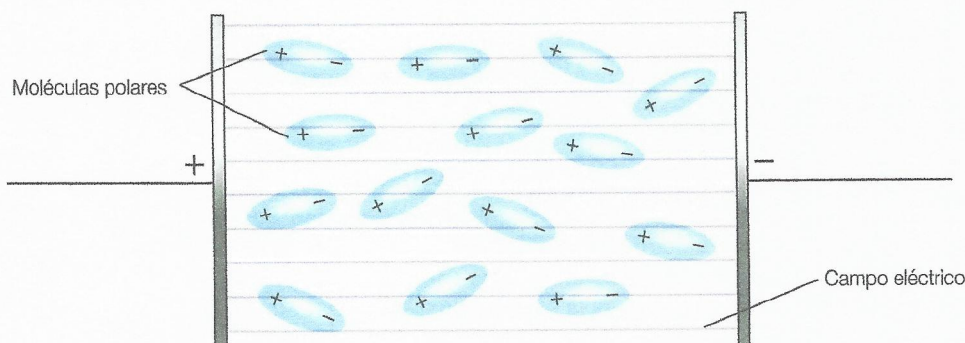
La molécula de agua tiene forma curva. Los dos enlaces polares son idénticos, y, por tanto los dipolos de enlace tienen el mismo módulo. Sin embargo, no tienen sentidos opuestos, y, por tanto, no se cancelan entre sí. Como resultado, la molécula de agua es una molécula polar (Figura 4.52) porque tiene un momento dipolar total distinto de cero.

La molécula de tetraclorometano es no polar. Según la diferencia de electronegatividad entre el carbono y el cloro, los enlaces carbono-cloro son polares. El momento dipolar resultante es cero, lo que significa que los dipolos deben estar orientados de manera que se cancelen vectorialmente. La disposición tetraédrica de los cuatro átomos de cloro alrededor del átomo central proporciona la distribución simétrica de dipolos de enlace que conduce a esta cancelación vectorial (Figura 4.52). En consecuencia, la molécula de tetraclorometano es no polar.

Una manera simple de verificar si un líquido es polar o no polar es utilizando una varilla cargada, tal como se muestra en la Figura 4.53. Cuando acercamos una varilla cargada al chorro de líquido que sale de una bureta, un líquido polar se desviará de su trayectoria vertical hacia la varilla cargada, mientras que un líquido no polar no se desviará. Cuanto mayor sea la polaridad del líquido, mayor será la desviación (bajo las mismas condiciones experimentales).

Cuando las moléculas polares se someten a la acción de un campo eléctrico (Figura 4.54), las fuerzas electrostáticas alinean las moléculas con el campo eléctrico. Sin embargo, el orden se rompe debido a movimientos aleatorios que tienen su origen en la energía cinética de las moléculas.

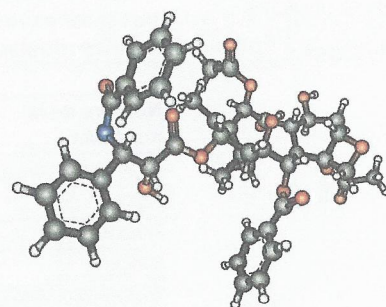
■ **Figura 4.54**  
Moléculas polares en  
un campo eléctrico



### Perspectivas adicionales

### Importancia de la forma molecular

La forma tridimensional de las moléculas farmacológicas (Figura 4.55) es un aspecto muy importante del diseño farmacológico y de la interacción fármaco-receptor (unión). La actividad biológica de un fármaco depende principalmente de su interacción con dianas farmacológicas biológicas, como las proteínas del interior de las células o de su superficie (receptores, enzimas), los ácidos nucleicos (ADN y ARN) y las membranas (fosfolípidos y glucolípidos). Todas estas dianas biológicas poseen estructuras tridimensionales complejas capaces de reconocer e interactuar (unirse) específicamente con la molécula farmacológica, aunque solo en una de sus numerosas disposiciones posibles en el espacio tridimensional. La estructura tridimensional de la diana del fármaco es la que determina cuál de las posibles moléculas candidatas a fármaco es absorbida en el interior de su cavidad y con qué afinidad (fuerza).



■ **Figura 4.55** Modelo generado  
por ordenador de Taxol, un fármaco  
oncológico de origen natural que  
procede del tejo del Pacífico



## Naturaleza de la ciencia

## Uso de modelos como representaciones del mundo real

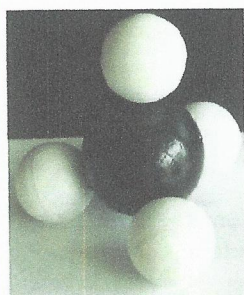
La teoría original RPECV (Figura 4.56) es una teoría clásica que explica las formas de la mayoría de moléculas del grupo principal. Las estructuras de Lewis son representaciones simples de moléculas e iones que subrayan la importancia de los pares de electrones (representados por puntos y/o cruces). La teoría RPECV propone que la forma molecular favorita es la que minimiza la repulsión entre pares de electrones en la capa de valencia del átomo central.

Las formas moleculares detalladas se basan en reconocer que los pares de enlace y los pares solitarios no llevan al mismo grado de repulsión entre los pares de electrones. La fuerza de la repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia decrece en el orden siguiente:

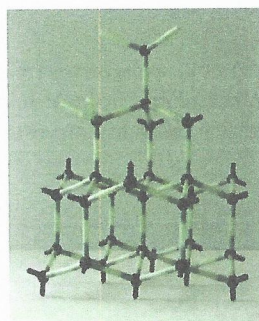
par solitario – par solitario > par solitario – par de enlace > par de enlace – par de enlace.

La teoría RPECV, como les ocurre a todas las representaciones del mundo, tiene sus limitaciones; funciona bien para los compuestos del grupo principal (no transición) pero es menos útil para los compuestos de metales de transición. Los pares solitarios de los complejos de metales de transición no ocupan órbitas direccionales como los compuestos del grupo principal. La forma de un ion complejo se puede deducir generalmente contando el número de pares de electrones donantes (ligandos) y colocándolos lo más separados posibles alrededor del ion metálico central.

La teoría RPECV fracasa en los sistemas fuertemente iónicos, como la molécula  $\text{Li}_2\text{O}(\text{g})$ , que se forma cuando el óxido de litio sólido se vaporiza. La molécula  $\text{Li}_2\text{O}(\text{g})$  es lineal y su factor dominante es la repulsión entre los átomos de litio cargados positivamente. Es más correcto considerarla como  $2\text{Li}^+ \text{O}^{2-}$ , porque el ion óxido no es demasiado polarizable. Si el óxido de litio ( $\text{Li}-\text{O}-\text{Li}$ ) fuera covalente, la teoría RPECV predeciría una forma curva (como en el caso de la molécula  $\text{H}_2\text{O}$ ), porque el átomo de oxígeno está rodeado por dos pares de electrones de enlace y dos pares de electrones que no son de enlace.



■ Figura 4.56  
Modelo de la molécula de metano según la teoría RPECV



■ Figura 4.57  
Modelo de una red de diamante

## ■ Redes covalentes gigantes

Las **redes covalentes gigantes** están constituidas generalmente por una red tridimensional de átomos unidos mediante enlace covalente. Estos átomos pueden ser todos del mismo tipo, como en el caso del silicio y del carbono (diamante y grafito), o bien pueden ser de dos tipos diferentes, como en el dióxido de silicio.

## Diamante y grafito

El carbono puro existe en tres formas alotrópicas: diamante (Figura 4.57), grafito y una familia de moléculas relacionadas conocida como **fullerenos**. Los **alótropos** son dos (o más) formas cristalinas del mismo elemento en las que los átomos (o moléculas) están enlazados de forma diferente.

En la Tabla 4.12 se resumen las propiedades del diamante, el grafito y el fullereno carbono 60 ( $\text{C}_{60}$ ). Las diferencias en las propiedades físicas se deben a las grandes diferencias en los enlaces entre los átomos de carbono de los tres alótropos.

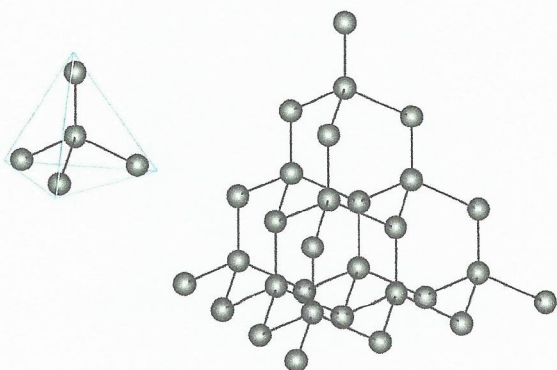
■ Tabla 4.12  
Propiedades físicas del diamante, el grafito y el carbono-60

Alótropo	Diamante	Grafito	Carbono-60 ( $\text{C}_{60}$ )
Color	Incoloro y transparente	Negro y opaco	Negro (en grandes cantidades)
Dureza	Muy duro	Muy blando y resbaladizo	Blando
Conductividad eléctrica	Muy mal conductor, buen aislante	Buen conductor, a lo largo del plano de las capas	Muy mal conductor, buen aislante
Densidad	$3,51 \text{ g cm}^{-3}$	$2,23 \text{ g cm}^{-3}$	$1,72 \text{ g cm}^{-3}$
Punto de fusión/K	3823	Punto de sublimación 3925-3970	Punto de sublimación 800
Punto de ebullición/K	5100	Punto de sublimación 3925-3970	Punto de sublimación 800

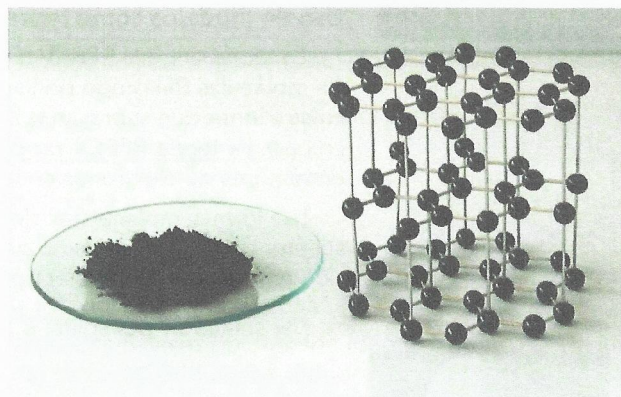
En el diamante (Figura 4.58), cada átomo de carbono está unido (según un tetraedro) a otros cuatro átomos mediante enlaces covalentes simples y localizados, formándose una red tridimensional muy rígida. Cada uno de los ángulos de enlace del diamante es de  $109^\circ$  y cada átomo de carbono tiene un número de coordinación de cuatro porque hay cuatro átomos de carbono en su vecindad.

En el grafito, cada átomo de carbono está unido mediante enlace covalente solo a otros tres átomos de carbono, formándose una red bidimensional que está constituida por anillos hexagonales de átomos de carbono. Un cristal de grafito (Figura 4.59) está compuesto por muchas capas de

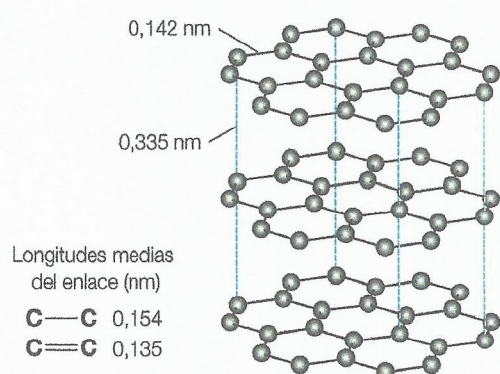




■ **Figura 4.58** Estructura del diamante: unidad tetraédrica y red



■ **Figura 4.59** Muestra de cristales de grafito y un modelo del grafito



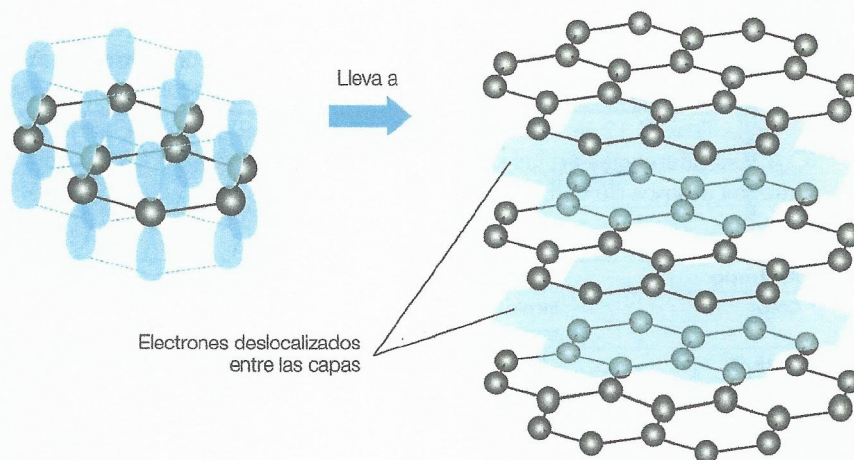
■ **Figura 4.60** Estructura del grafito

átomos de carbono dispuestos hexagonalmente, amontonados uno encima de otro (Figura 4.60). Cada lámina se puede considerar como una única molécula de carbono. No hay enlace covalente entre las capas de átomos de carbono, pero actúan fuerzas de dispersión de London intensas como consecuencia del área superficial relativamente grande.

Cada átomo de carbono tiene un electrón sobrante que queda deslocalizado a lo largo del plano, lo que da lugar a un enlace metálico bidimensional (Figura 4.61). La presencia de electrones deslocalizados explica la capacidad del grafito para conducir la electricidad a lo largo del plano del cristal cuando se le aplica un voltaje.

En el interior de las capas de grafito, la longitud de enlace carbono-carbono está entre la de un enlace simple y la de un enlace doble, lo que sugiere la existencia de un carácter parcial de doble enlace entre los átomos de carbono de las capas.

■ **Figura 4.61**  
Estructura del grafito en la que se representa la deslocalización de los electrones entre las capas



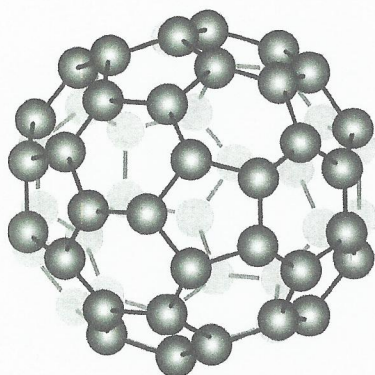
## Fullerenos

En 1985 se descubrió una nueva forma alotrópica de carbono puro, conocida como carbono-60. Se trata de una forma molecular simple de carbono y se preparó por primera vez condensando rápidamente vapor constituido por átomos de carbono y producido a partir de grafito usando un láser de alta potencia. La síntesis de carbono-60 se llevó a cabo en una atmósfera inerte de helio mantenida a baja presión.

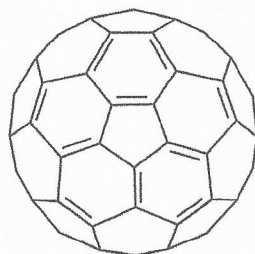


Los átomos de una molécula de carbono-60 están dispuestos en forma de un icosaedro truncado (Figura 4.62), que es el nombre que se da en matemáticas a una pelota de fútbol. Esta estructura tiene 60 vértices y 32 caras: 12 pentágonos y 20 hexágonos. Los pentágonos están «aislados»: no hay pentágonos contiguos.

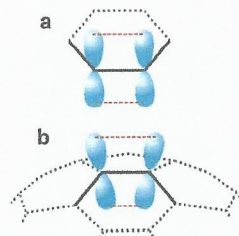
En la Figura 4.63 se representan los enlaces de una molécula de carbono-60. Se trata de una serie de enlaces carbono-carbono dobles y simples que se van alternando. Esta disposición de enlaces se conoce como sistema conjugado y cabría esperar que otorgara al carbono-60 propiedades químicas similares a las del benceno. Sin embargo, el solapamiento del orbital p en el interior y en el exterior de la superficie curvada es escaso (Figura 4.64). En el interior, los lóbulos de los orbitales están demasiado cerca y se produce repulsión; en el exterior, los lóbulos de los orbitales están demasiado separados entre sí para que se produzca un solapamiento efectivo. Por tanto, los enlaces dobles carbono-carbono de la molécula se comportan como los de un alqueno y estos experimentan diversas reacciones de adición, por ejemplo, la bromación. Las muestras recién preparadas se disuelven en metilbenceno y otros disolventes no polares para obtener una disolución de color púrpura.



■ Figura 4.62  
Estructura del carbono-60 ( $C_{60}$ )



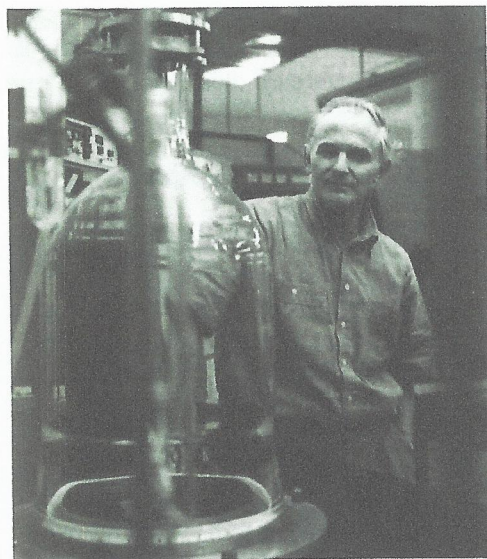
■ Figura 4.63  
Estructura del carbono-60  
(en la que se representan  
los enlaces carbono-carbono  
simples y dobles alternados)



■ Figura 4.64  
Diagramas simplificados donde se  
representa el solapamiento de orbitales  
p en a el benceno (molécula plana) y  
b el carbono-60 (molécula no plana)

El carbono-60 es el miembro más abundante de una familia de estructuras cerradas de carbono relacionadas entre sí (del  $C_{32}$  en adelante), conocidas como **fullerenos**. Cada fullereno posee un número par de átomos de carbono y contiene 12 anillos con cinco miembros cada uno y un número variable de anillos de seis miembros. Los nanotubos están relacionados con los fullerenos y se pueden considerar como una hoja de grafito enrollado y tapado en cada extremo por «medio» fullereno.

En septiembre de 1985 el químico británico Harold Kroto (Figura 4.65), de la Universidad de Sussex (RU), colaboraba con los estadounidenses Richard E. Smalley, Robert F. Curl, James R. Heath y Sean C. O'Brien en la Universidad Rice de Houston (Tejas, EEUU) en unos experimentos sobre el grafito. Kroto había mostrado interés en las moléculas que se habían encontrado en el espacio interestelar, y había querido demostrar que las moléculas que contenían cadenas largas de átomos de carbono se podrían haber formado bajo las condiciones que se creían características de las capas exteriores de la atmósfera de las estrellas conocidas como gigantes rojas. Smalley había desarrollado un aparato que emitía una agrupación de haces que permitía vaporizar pequeñas muestras de grafito sólido para convertirlo en átomos de carbono que se podían enfriar y analizar rápidamente.

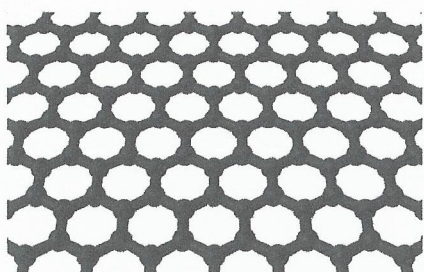


■ Figura 4.65 El profesor Sir Harold Kroto de pie frente a un generador de arco utilizado para sintetizar carbono-60

La espectrometría de masas (Capítulo 2) les llevó a detectar la presencia de cadenas largas de átomos de carbono, pero, además, todos los espectros de masas indicaban la presencia de especies estables de  $C_{60}$ . Tras construir algunos modelos basados en los recuerdos que tenía Kroto de la cúpula geodésica de la Exposición Universal de 1967 en Montreal, propusieron que la estructura del  $C_{60}$  fuera un icosaedro truncado. En 1990, el físico estadounidense Donald Huffman y su colega alemán Wolfgang Krätschmer descubrieron que se podía obtener fácilmente hollín enriquecido en carbono-60 a través de la ignición de una descarga eléctrica de arco entre dos electrodos de grafito en atmósfera inerte (de helio). El carbono-60 se podía extraer del hollín mediante su disolución en metilbenceno y la posterior filtración para retirar el hollín insoluble.

Kroto, Smalley y Curl fueron galardonados con el premio Nobel de Química en 1996.





■ **Figura 4.66** Imagen del grafeno en la que se muestra la red formada por los átomos de carbono y que reproduce la estructura de un panal a escala atómica

## Grafeno

El grafeno (Figura 4.66) es una forma de carbono descubierta recientemente que consiste en capas simples de grafito estabilizadas por electrones  $\pi$  móviles. El propio grafito se puede considerar un alótropo del carbono formado por un apilamiento de láminas de grafeno que interactúan mediante fuerzas de dispersión de London. A decir verdad, el grafeno se aisló por primera vez en experimentos diseñados para pulir grafito y ver cuál era el espesor más fino que se podía obtener. Sin embargo, al limpiar el grafito con «cinta adhesiva» para experimentos de ciencia de superficies, se obtuvo un material todavía más fino. Los científicos Geim y Novoselov se interesaron por este material y realizaron un estudio para determinar cuál era el espesor más fino que se podía obtener de esas capas que se despegaban de la superficie del grafito, lo que les condujo al primer aislamiento de escamas de grafeno en 2004. El grafeno es también el elemento estructural de los fullerenos y de los nanotubos y se puede ver como una molécula aromática de gran tamaño constituida por la fusión de muchas moléculas de benceno.

El grafeno de alta calidad es resistente, ligero, casi transparente y excelente conductor del calor y de la electricidad (unas 300 veces mejor que el cobre). Sus interacciones con otros materiales y con la luz, además de su naturaleza intrínsecamente bidimensional, producen propiedades únicas.

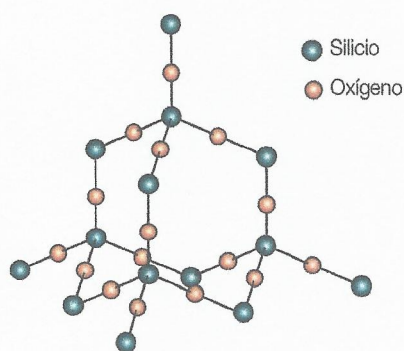
El grafeno se prepara extrayendo monocapas de una muestra de grafito, tal como se ha descrito al principio del apartado, o bien calentando una muestra de carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) para extraer el silicio. Recientemente se ha diseñado un método en el que se emplea una máquina mezcladora y una suspensión de polvo de grafito. Este método ofrece la posibilidad de encontrar una manera de producir grafeno en grandes cantidades para su uso en la industria.

El grafeno presenta muchas propiedades interesantes; su resistencia a la tracción, por ejemplo, es 1 000 veces mayor que la del acero y se comporta como un semi-metal, lo que lo hace muy aconsejable para su uso en dispositivos electrónicos. La introducción de un 1% (aproximadamente) de contenido de grafeno en los plásticos podría convertirlos en conductores eléctricos. El grafeno es la forma de carbono más reactiva desde el punto de vista químico debido a la presencia de átomos de carbono en los vértices con enlaces colgando. Esta reactividad tiene un gran potencial, por lo que los compuestos de grafeno pueden tener aplicaciones importantes. Se ha demostrado, por ejemplo, que las membranas de óxido de grafeno son preferiblemente permeables al agua, lo que sugiere posibles aplicaciones en la purificación y desalinización del agua.

## Silicio y dióxido de silicio

El silicio es otro elemento que existe en forma de estructura covalente gigante. La forma más abundante del dióxido de silicio (sílice) es el cuarzo, cuya estructura es similar a la del diamante con grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$  unidos mediante enlaces  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  (Figura 4.67). Las propiedades físicas del dióxido de silicio son muy similares a las del diamante; es duro, transparente y tiene puntos de fusión y de ebullición elevados. La arena es una forma impura abundante de dióxido de silicio que

tiene color amarillo por la presencia de óxido de hierro(III).



■ **Figura 4.67** Estructura del cuarzo (dióxido de silicio)

## 4.4 Fuerzas intermoleculares

*Las propiedades físicas de las sustancias moleculares son consecuencia de los distintos tipos de fuerzas que existen entre sus moléculas*

### Naturaleza de la ciencia

### Obtención de pruebas de las teorías científicas y verificación de las predicciones basadas en estas teorías

El gas noble helio solo se convierte en líquido a una temperatura muy baja, 4 K. Nos podemos plantear una importante pregunta: ¿por qué se licua el helio a bajas temperaturas y forma un gas a temperaturas superiores? El helio es un ejemplo extremo en cuanto a las temperaturas tan bajas a las que se licua, pero muchos otros elementos no metálicos y sustancias covalentes simples muestran un comportamiento similar. El yodo, por ejemplo, es un sólido hasta 456 K, pero por encima de esta temperatura se sublima y forma un vapor que contiene moléculas. Estas observaciones se pueden explicar recurriendo a las fuerzas intermoleculares e interatómicas débiles, que son significativamente más intensas que las fuerzas debidas a la gravedad, y distintas de las fuerzas electrostáticas que existen entre los iones con cargas opuestas y los pares de electrones compartidos de los enlaces covalentes.



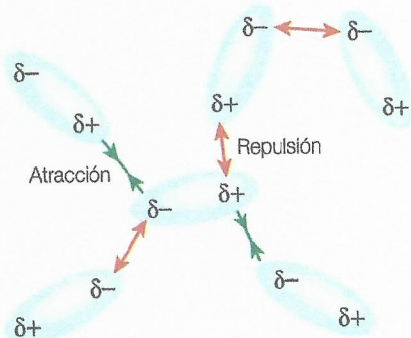
Fritz London (1900-1954) fue un físico teórico estadounidense de origen alemán que realizó contribuciones fundamentales a las teorías del enlace químico y las fuerzas intermoleculares. Las fuerzas de dispersión de London se postulan como fuerzas que actúan entre átomos, como el helio, y moléculas no polares, como el yodo,  $I_2$ . Linus Pauling (1901-1994) fue un químico estadounidense que desarrolló el concepto de enlace de hidrógeno (puente de hidrógeno) para explicar las propiedades y tendencias observadas en las moléculas polares que contenían enlaces entre el hidrógeno y el nitrógeno, el oxígeno o el flúor. El término fuerzas de van der Waals incluye todos los tipos de fuerzas intermoleculares: fuerzas de dispersión de London, enlaces de hidrógeno y fuerzas dipolo-dipolo.

El término fuerzas de van der Waals incluye tres tipos de fuerzas intermoleculares: fuerzas de dispersión de London, fuerzas dipolo permanente-dipolo permanente (a veces denominadas fuerzas de Keesom) e interacciones dipolo permanente-dipolo inducido (fuerzas de Debye). Van der Waals fue galardonado en 1910 con el premio Nobel por su trabajo sobre «la ecuación de estado de los gases y los líquidos» en el que analizaba las razones del comportamiento no ideal de los gases reales. Su ecuación introducía términos compensatorios que tenían en cuenta el tamaño distinto de cero de las partículas y las fuerzas entre ellas. Esta definición ampliada de las fuerzas de van der Waals va en sentido contrario al del uso del término en muchos libros de texto actuales, pero es consistente con su uso en el programa IB.

## ■ Fuerzas de dispersión de London

Todas las sustancias constituidas por moléculas no polares, como el oxígeno, el dióxido de carbono, el nitrógeno, los halógenos y los gases nobles, se pueden licuar y después solidificar mediante el enfriamiento. Esta observación sugiere que existen fuerzas atractivas que operan entre las moléculas y los átomos en los estados líquido y sólido. Estas fuerzas atractivas de corto alcance se denominan fuerzas de dispersión de London y son consecuencia de la formación de dipolos temporales (Figura 4.68).

Los dipolos temporales tienen su origen en las fluctuaciones temporales y aleatorias de la densidad electrónica de una molécula o de un átomo. Si consideramos un tiempo promedio, la densidad electrónica se distribuye uniformemente alrededor del núcleo o núcleos. Sin embargo, en un instante dado, la distribución de densidad electrónica puede ser asimétrica, lo que resulta en otorgar al átomo o a la molécula una estructura de dipolo temporal (Figura 4.69). Un **dipolo** es una separación de carga.

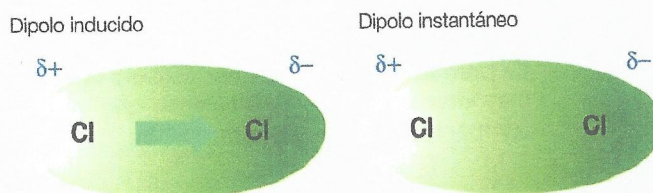


■ **Figura 4.68** Atracción entre moléculas con dipolos



■ **Figura 4.69** Formación de un dipolo temporal en una molécula de cloro

La formación de un dipolo temporal en un átomo o una molécula provoca el desplazamiento de los electrones del átomo o la molécula vecinos, con lo que se forma otro dipolo temporal. A este proceso se le denomina inducción y al nuevo dipolo formado se le llama dipolo inducido. La formación de dipolos inducidos se transmite rápidamente a través del líquido o del sólido. Las fuerzas de atracción entre los dipolos temporales o inducidos (Figura 4.70) se denominan fuerzas de dispersión de London.



■ **Figura 4.70** Atracción entre un dipolo instantáneo y un dipolo inducido

Los electrones son atraídos hacia el extremo positivo del dipolo de  $Cl_2$  instantáneo



Las fuerzas de dispersión de London son generalmente pequeñas, pero la magnitud o el alcance exactos dependen de la capacidad de polarización del átomo, que es una medida de la facilidad con la que un campo eléctrico puede distorsionar la densidad electrónica de un átomo o una molécula. Cuanto mayor es la molécula o el átomo, mayor es el volumen ocupado por los electrones, mayor es la polarización y mayor es el tamaño del dipolo temporal o inducido (Figura 4.71). Por tanto, las fuerzas de dispersión de London aumentan con la masa atómica relativa o la masa molecular relativa.

■ **Figura 4.71**

La polarización de los átomos de xenón lleva a la producción de fuerzas interatómicas inducidas por los dipolos



## Factores que influyen en las fuerzas de dispersión de London

La intensidad de las fuerzas de dispersión de London está influida por dos factores:

- el tamaño molecular
- la forma molecular.

En la Tabla 4.13 se muestran los puntos de ebullición de los halógenos. A medida que descendemos por el grupo 17, las moléculas aumentan de tamaño y contienen un número mayor de electrones. Además, los electrones están situados cada vez más lejos del núcleo y, por tanto, cada

vez son atraídos con menor fuerza. El resultado es que la nube electrónica se puede deformar cada vez más fácilmente. En otras palabras, la capacidad de polarización del enlace aumenta, junto con el tamaño del dipolo inducido, lo que da lugar a unas fuerzas de dispersión de London más intensas y de mayor alcance. Por tanto, los puntos de ebullición aumentan desde el flúor al bromo. En los gases nobles se observa una tendencia similar (Figura 4.72).

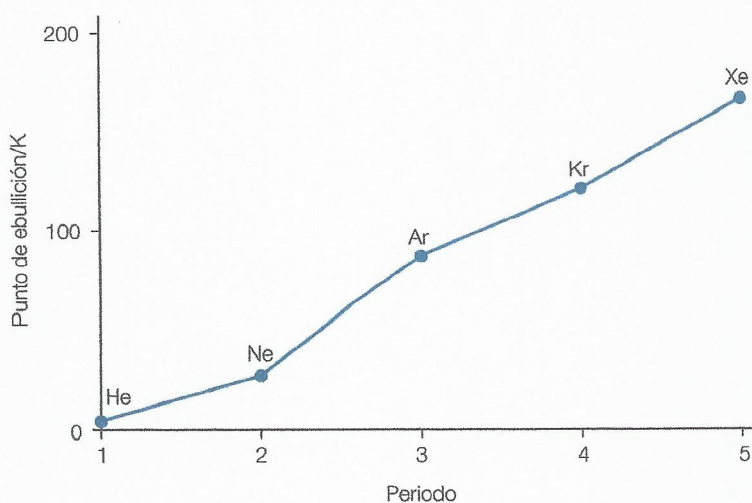
Molécula	Punto de ebullición/K	Masa molar/g mol <sup>-1</sup>
F <sub>2</sub>	85	38
Cl <sub>2</sub>	239	71
Br <sub>2</sub>	332	160

■ **Tabla 4.13** Puntos de ebullición de los halógenos

Fíjate en que las fuerzas de dispersión de London están controladas por el número de electrones y no por la fuerza de la gravedad, que es despreciable.

■ **Figura 4.72**

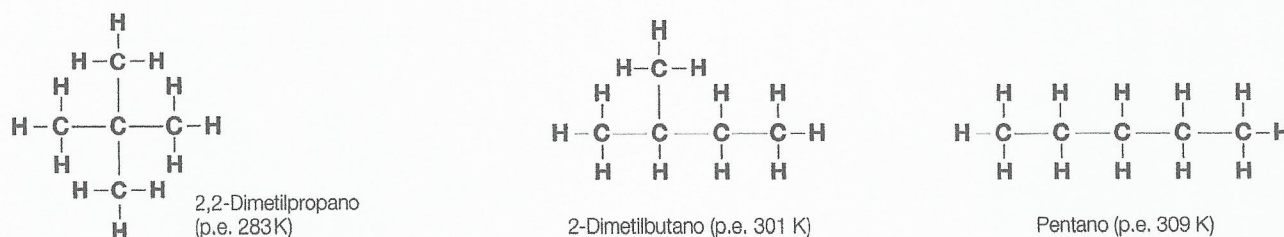
Puntos de ebullición de los gases nobles



La forma molecular también es importante a la hora de determinar la magnitud o el alcance de las fuerzas de dispersión de London (fuerzas atractivas). Las moléculas con un área superficial grande permiten un contacto más cercano entre moléculas, lo que da lugar a unas fuerzas de atracción más intensas o de mayor alcance que en moléculas de masa molecular similar pero formas más compactas debidas a la ramificación.



Por ejemplo, el punto de ebullición del pentano es mayor que el de su isómero 2,2-dimetilpropano. Ambas moléculas tienen la misma fórmula molecular, pero poseen estructuras distintas. Las fuerzas (de dispersión) de London entre las moléculas del pentano en los estados líquido o sólido son más intensas que las de su isómero porque las moléculas lineales tienen un área superficial mayor para la interacción. En cambio, su isómero, el 2,2-dimetilpropano, es más compacto (adopta una forma casi esférica) como consecuencia de su considerable ramificación y, por tanto, su área superficial para la interacción es menor (Figura 4.73).



■ **Figura 4.73** Los alcanos con cadenas ramificadas tienen puntos de ebullición más bajos que los isómeros con cadenas rectas

Las generalizaciones siguientes son útiles para comparar las intensidades relativas de las fuerzas intermoleculares:

- Cuando las moléculas tienen masas moleculares muy distintas, las fuerzas de dispersión de London son más significativas que las fuerzas dipolo-dipolo. Las atracciones intermoleculares más intensas corresponden a la molécula con la masa molecular relativa más elevada.
- Cuando las moléculas tienen masas moleculares similares, las fuerzas dipolo-dipolo son más significativas. Las atracciones intermoleculares más intensas corresponden a la molécula más polar.

En la Tabla 4.14 se muestra el aumento de los puntos de fusión y de ebullición de los haluros del hidrógeno, desde el cloruro de hidrógeno hasta el yoduro de hidrógeno. Todas las moléculas tienen una forma lineal.

■ **Tabla 4.14**  
Puntos de fusión y de ebullición de los haluros de hidrógeno

Molécula	Masa molecular	Punto de fusión/K	Punto de ebullición/K
Cloruro de hidrógeno, HCl	36,5	159	188
Bromuro de hidrógeno, HBr	81,0	186	207
Yoduro de hidrógeno, HI	128,0	222	238

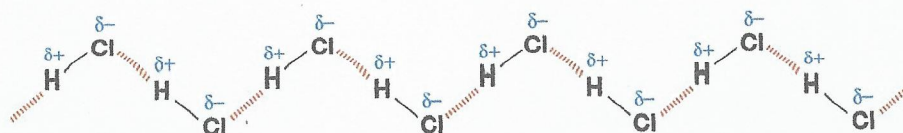
La molécula de cloruro de hidrógeno es la más polar porque el cloro es el más electronegativo de los tres átomos halógenos considerados. Sin embargo, al cloruro de hidrógeno le corresponden los puntos de ebullición y de fusión más bajos de estos tres haluros de hidrógeno. Los datos indican que las fuerzas intermoleculares de atracción de las moléculas de yoduro de hidrógeno son las más intensas y, por tanto, cuando comparamos moléculas de masas moleculares muy distintas, la influencia de la fuerza de dispersión de London es más significativa que las fuerzas dipolo-dipolo.

Las fuerzas de dispersión de London son las responsables del carácter blando y resbaladizo del grafito y también explican las desviaciones del comportamiento de gas ideal (Capítulo 1) que experimentan los gases nobles y los halógenos. También son parcialmente responsables de la solubilidad de los compuestos covalentes (en especial los compuestos orgánicos) en disolventes orgánicos.

## ■ Fuerzas dipolo-dipolo

Una molécula que contiene enlaces polares puede ser polar o no polar según la forma de la molécula. En una molécula polar existe un momento dipolar permanente. Entre las moléculas polares existe una fuerza dipolo-dipolo porque el extremo positivo del dipolo de una de las moléculas atrae electrostáticamente al extremo negativo del dipolo de otra molécula (Figura 4.74).

■ **Figura 4.74**  
Fuerzas dipolo-dipolo en el cloruro de hidrógeno sólido





A las fuerzas dipolo-dipolo se las suele denominar fuerzas dipolo permanente-dipolo permanente porque solo tienen lugar entre moléculas con momentos dipolares permanentes. Las fuerzas dipolo-dipolo solo son efectivas cuando las moléculas polares están muy cerca, y en los estados sólido y líquido. Son muy débiles en comparación con los enlaces iónicos o covalentes.

La intensidad de una fuerza dipolo-dipolo depende de la magnitud del momento dipolar de la molécula en cuestión. Cuanto mayor es el momento dipolar, más polares son las moléculas de la sustancia y mayor es la intensidad de la fuerza dipolo-dipolo. Para las sustancias polares con masas moleculares relativas similares, cuanto mayor es el momento dipolar más intensas son las atracciones dipolo-dipolo y más elevado es el punto de fusión, tal como se muestra en la Tabla 4.15.

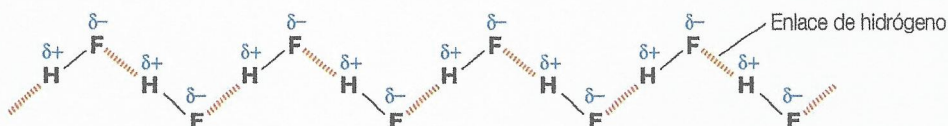
■ **Tabla 4.15**  
Momentos dipolares y puntos de ebullición de moléculas con masas moleculares relativas similares

Nombre de la sustancia	Fórmula	Masa molecular relativa	Momento dipolar/D	Punto de ebullición/K
Propano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0,1	231
Metoximetano	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	46	1,3	249
Etanonitrilo	$\text{CH}_3\text{CN}$	41	3,9	355

## ■ Enlace de hidrógeno (puente de hidrógeno)

Cuando dos moléculas de fluoruro de hidrógeno están cerca, el átomo de hidrógeno de una de las moléculas experimenta la atracción del átomo de flúor de la otra molécula (Figura 4.75). El motivo es la atracción electrostática entre la carga positiva parcial del átomo de hidrógeno y la carga negativa parcial del átomo de flúor. Esta separación de carga o dipolo existe porque el flúor es más electronegativo que el hidrógeno. La atracción electrostática que mantiene unido el átomo de hidrógeno de una molécula al átomo de flúor de otra molécula es un ejemplo de **enlace de hidrógeno**. Los enlaces de hidrógeno se representan a menudo con líneas largas de puntos o discontinuas, tal como se muestra en la Figura 4.75. En el estado sólido y líquido, el fluoruro de hidrógeno está compuesto por cadenas en zigzag de moléculas de fluoruro de hidrógeno. Las moléculas de fluoruro de hidrógeno vecinas se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno.

■ **Figura 4.75**  
Enlace de hidrógeno en el fluoruro de hidrógeno líquido

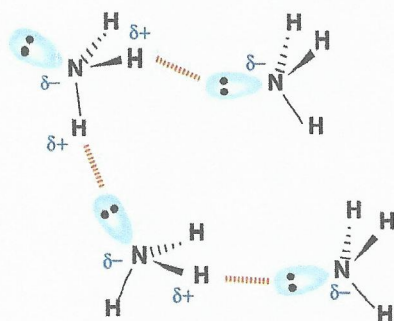


El enlace de hidrógeno es una atracción fuerte dipolo permanente-dipolo permanente entre moléculas que contienen un átomo de hidrógeno unido mediante enlace covalente a un átomo de flúor, oxígeno o nitrógeno. Estos tres átomos son de pequeño tamaño y muy electronegativos. Los requisitos esenciales para la formación de un enlace de hidrógeno son: un átomo de hidrógeno unido directamente a uno de oxígeno, nitrógeno o flúor, y un par de electrones solitarios sobre el átomo electronegativo.

En la molécula de amoníaco, el átomo de nitrógeno tiene un único par de electrones solitarios, lo que significa que cada molécula de amoníaco puede formar un único enlace de hidrógeno (Figura 4.76). El nitrógeno es más grande y menos electronegativo que el flúor y, por consiguiente, el enlace de hidrógeno resultante es más débil en el caso del amoníaco que en el del fluoruro de hidrógeno.

Cada molécula de agua tiene dos pares solitarios que pueden formar enlaces de hidrógeno con otras dos moléculas de agua, lo que ayuda a explicar la estructura reticular tridimensional del hielo.

Si consideramos el efecto global de los enlaces de hidrógeno en el agua y en el fluoruro de hidrógeno, la intensidad colectiva de los enlaces de hidrógeno en agua es mayor que la de los enlaces de hidrógeno del fluoruro de hidrógeno. El motivo es que cada átomo de oxígeno (con dos pares solitarios) de la molécula de agua puede formar dos enlaces de hidrógeno con otras dos moléculas de agua, mientras que cada átomo de flúor de la molécula de fluoruro de hidrógeno puede formar un único enlace de hidrógeno con otra molécula de fluoruro de hidrógeno.



■ **Figura 4.76** Enlaces de hidrógeno en el amoníaco



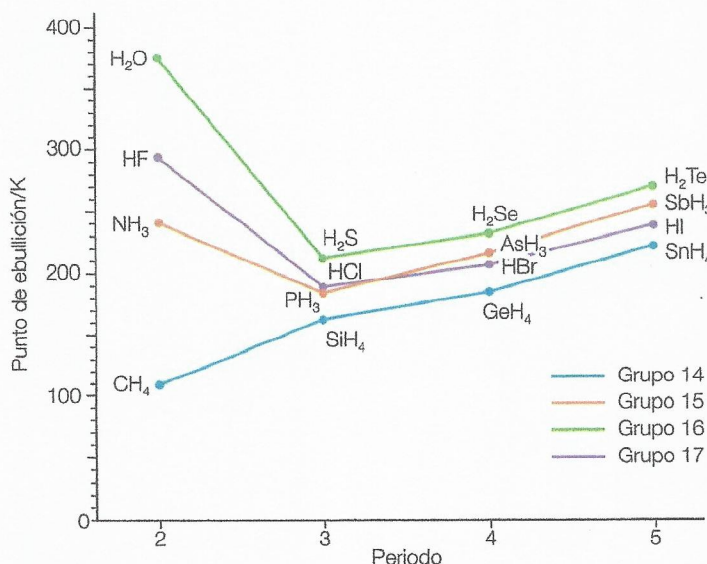
## ■ Efectos de los enlaces de hidrógeno sobre las propiedades físicas

Los enlaces de hidrógeno afectan a:

- los puntos de ebullición del agua, el amoníaco, el fluoruro de hidrógeno y otras moléculas
- la solubilidad de moléculas covalentes simples como el amoníaco, el metanol y el ácido etanoico en agua
- la densidad del agua y del hielo
- la viscosidad de los líquidos, por ejemplo la de los alcoholes.

### Efecto de los enlaces de hidrógeno sobre el punto de ebullición

■ **Figura 4.77**  
Puntos de ebullición  
de los hidruros de  
los elementos de los  
grupos 14 a 17



En la Figura 4.77 se comparan los puntos de ebullición de los hidruros de los elementos de los grupos 14 a 17, lo que permite establecer las conclusiones siguientes:

- Los hidruros de los elementos del grupo 14 (metano, CH<sub>4</sub>; silano, SiH<sub>4</sub>; tetrahidruro de germanio, GeH<sub>4</sub>; tetrahidruro de estaño, SnH<sub>4</sub>) muestran un comportamiento «normal», es decir, los puntos de ebullición aumentan de forma regular a medida que aumenta la masa molar relativa. El motivo es que las fuerzas de dispersión de London (atractivas) aumentan a medida que lo hace el tamaño molecular.
- Los enlaces de hidrógeno no están presentes en los hidruros de los elementos de los grupos 15, 16 y 17, con excepción del amoníaco, el agua y el fluoruro de hidrógeno. El aumento de los puntos de ebullición en los hidruros de cada grupo periódico se debe, por tanto, al aumento de las fuerzas de dispersión de London a medida que aumenta el tamaño molecular.
- Los puntos de ebullición del amoníaco, el agua y el fluoruro de hidrógeno son anómalamente elevados en comparación con los de los hidruros de los demás elementos de los grupos 15, 16 y 17 de la tabla periódica. Este resultado es una prueba experimental de la existencia de enlaces de hidrógeno que son apreciablemente más fuertes que las fuerzas de dispersión de London existentes entre las moléculas.

### Efecto de los enlaces de hidrógeno en la solubilidad de compuestos covalentes simples

El agua es un buen disolvente para los líquidos y gases constituidos por moléculas polares de pequeño tamaño que pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. Por ejemplo, el amoníaco es un compuesto covalente simple y, en general, este tipo de compuestos son insolubles en agua. El amoníaco y las aminas, en cambio, son solubles en agua porque estas moléculas pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. Análogamente, los alcoholes y los ácidos carboxílicos son solubles en agua porque los grupos alcohol de los compuestos orgánicos pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua.

9 La masa molecular del monoclóruo de yodo, I-Cl es muy similar a la del bromo, Br<sub>2</sub>, pero su punto de ebullición es mayor. Explica por qué.

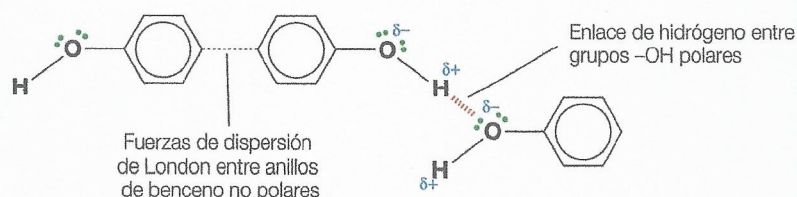


Sin embargo, no todos los compuestos orgánicos que contienen grupos amina primarios,  $-\text{NH}_2$ , o grupos alcohol,  $-\text{OH}$ , son totalmente solubles en agua. Cuando la masa molecular relativa aumenta, el grupo funcional polar amina o alcohol representa una porción cada vez menor de la molécula, mientras que la porción basada en el hidrocarburo se hace cada vez mayor. Dado que los hidrocarburos son insolubles en agua, la solubilidad disminuye a medida que la masa molecular de la amina, el fenol o el alcohol aumenta.

El fenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , es ligeramente soluble en agua y ligeramente soluble en disolventes no polares a temperatura ambiente. El fenol tiene un grupo hidroxilo,  $-\text{OH}$ , que le permite establecer enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua cuando se disuelve en agua (Figura 4.78). La solubilidad, no obstante, está limitada por el enorme anillo de benceno no polar, que interactúa con las moléculas de los disolventes no polares, como por ejemplo el benceno.

■ Figura 4.78

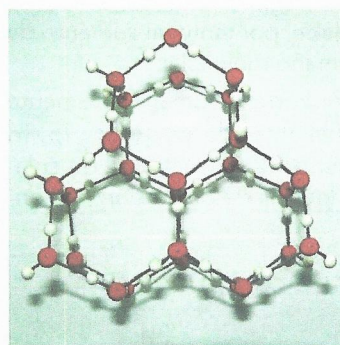
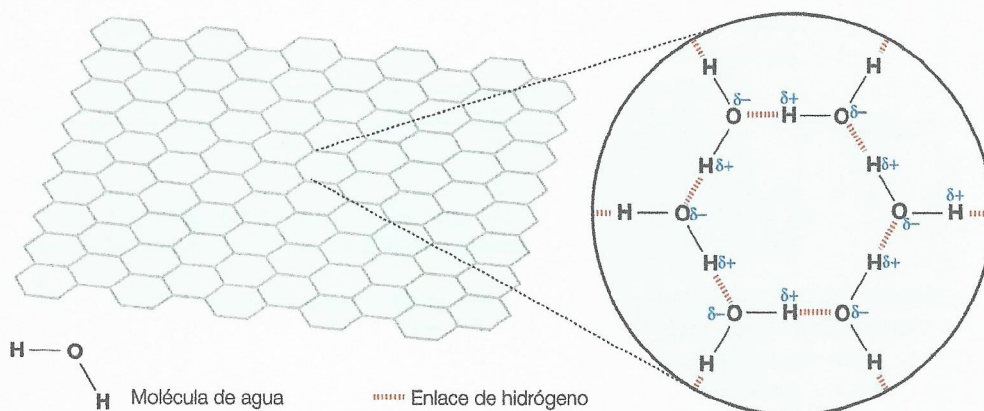
Explicación de la solubilidad del fenol en disolventes polares y no polares



Los enlaces de hidrógeno son responsables de muchas de las propiedades características del agua y del hielo como, por ejemplo, el elevado punto de ebullición del agua y la baja densidad del hielo. También es responsable de la elevada tensión superficial del agua (Figura 4.79). La tensión superficial (la «piel» sobre la superficie del agua) surge porque las moléculas sobre la superficie son empujadas con mucha fuerza hacia el grueso del líquido pero no hay ninguna fuerza que las empuje hacia fuera, de manera que la superficie tiende a adoptar un área mínima.

■ Figura 4.79

A través de los enlaces de hidrógeno, las moléculas de la superficie del agua forman redes hexagonales temporales responsables de la elevada tensión superficial



■ Figura 4.80

Estructura del hielo

Los enlaces de hidrógeno son responsables de las densidades relativas poco frecuentes del agua y del hielo. El agua es una de las pocas sustancias que es menos densa cuando es sólida que cuando es líquida. En el hielo, cada molécula de agua está rodeada tetraédricamente por otras cuatro moléculas de agua unidas mediante enlaces de hidrógeno intermoleculares. Las moléculas de agua se disponen en una red (similar a la del diamante) para maximizar el número de enlaces de hidrógeno y, por tanto, minimizar la energía. La red (Figura 4.80) presenta un espaciado relativamente grande entre las moléculas. La estructura «abierta» del hielo explica el hecho de que sea menos denso que el agua a  $0^\circ\text{C}$ .

Cuando el hielo se funde, parte de los enlaces de hidrógeno se rompen, lo que permite que muchas moléculas de agua se apilen más cerca unas de otras, dando lugar a una disminución del volumen. Por tanto, la densidad del agua es superior a la del hielo. Si seguimos calentando se van rompiendo más enlaces de hidrógeno y se producen más moléculas de agua libres, de manera que, justo por encima del punto de fusión, la densidad del agua aumenta con la temperatura pero, a la vez, el agua se expande a medida que se calienta (a causa del aumento del movimiento molecular) con el resultado de que la densidad del agua disminuye. Estos dos procesos (la reducción en el volumen debida a la fusión y la expansión térmica) actúan en sentido contrario. Desde  $0^\circ\text{C}$  hasta  $4^\circ\text{C}$  predomina el proceso de reducción del volumen y el agua se hace progresivamente más densa. Por encima de  $4^\circ\text{C}$  predomina la expansión térmica y la densidad del agua disminuye al aumentar la temperatura.



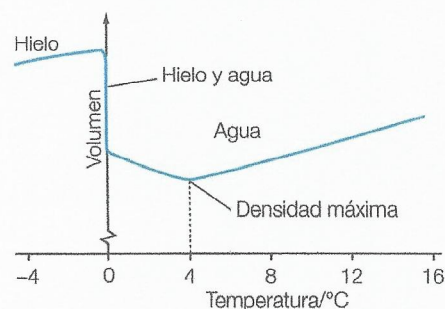
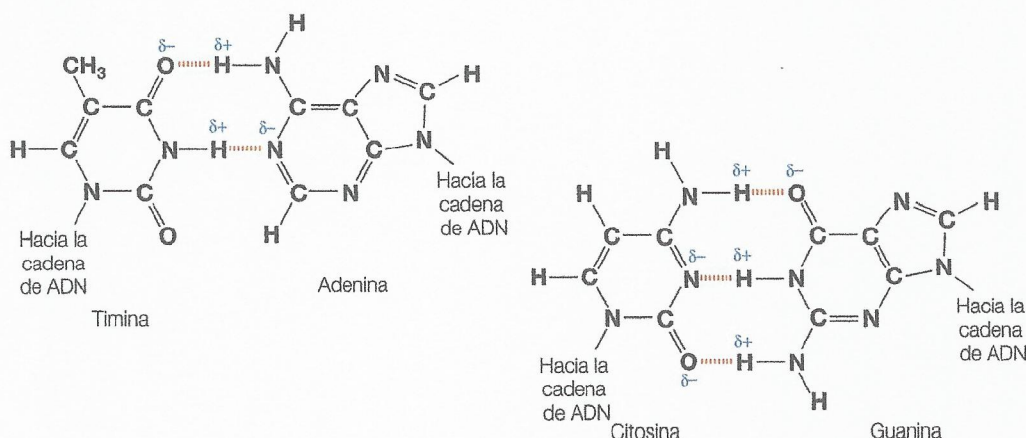
En la Figura 4.81 se muestra la variación de la densidad del agua en función de la temperatura.

## ■ Los enlaces de hidrógeno en las moléculas biológicas

Las proteínas son polímeros con largas cadenas constituidas por la repetición de unidades con la estructura  $\text{-RCONH-}$ . Los enlaces de hidrógeno se pueden dar entre los grupos carbonilo ( $\text{>C=O}$ ) y los grupos amino ( $\text{H-N<}$ ) y se pueden producir entre las cadenas o en su interior, para formar en este caso estructuras secundarias conocidas como hoja  $\beta$  y hélice  $\alpha$ .

Las cuatro bases del ADN cromosómico forman pares con patrones específicos mediante enlaces de hidrógeno (Figura 4.82), lo que permite la replicación del ADN. Los enlaces de hidrógeno son relativamente débiles y se pueden romper con las enzimas apropiadas. La timina siempre se une mediante enlaces de hidrógeno a la adenina, y la citosina hace lo propio con la guanina. Estas uniones se conocen como pares de bases.

■ Figura 4.82  
Emparejamiento de bases en el ADN



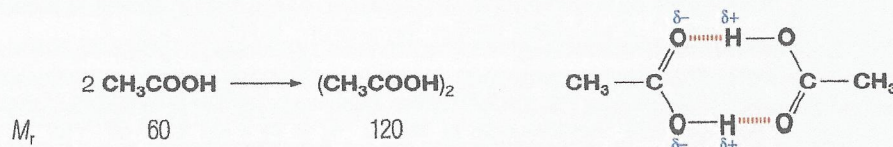
■ Figura 4.81 Volumen del agua en función de su temperatura

## Perspectivas adicionales

### Enlaces de hidrógeno en el ácido etanoico

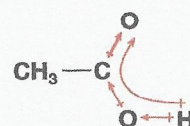
Cuando disolvemos el ácido etanoico en un disolvente no polar, o bien lo calentamos hasta justo por encima de su punto de ebullición, el ácido presenta una masa molar aparente de  $120 \text{ g mol}^{-1}$  en lugar de los  $60 \text{ g mol}^{-1}$  que cabría esperar a partir de su fórmula molecular  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Estas observaciones se pueden explicar mediante la formación de un dímero enlazado mediante enlaces de hidrógeno (Figura 4.83).

■ Figura 4.83  
Formación de un dímero de ácido etanoico enlazado mediante enlaces de hidrógeno



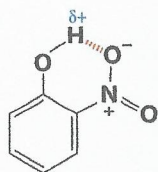
En cambio, cuando disolvemos el ácido etanoico en agua, no se puede producir una asociación como la anterior porque las moléculas de ácido etanoico se unen a las moléculas de agua mediante enlaces de hidrógeno. Cuando la temperatura es elevada (muy por encima de su punto de ebullición), el dímero se disocia en dos moléculas individuales de ácido etanoico.

Los enlaces de hidrógeno entre las moléculas del ácido etanoico son relativamente fuertes como consecuencia del efecto de avides electrónica (Figura 4.84) del grupo carbonilo, que aumenta la magnitud de la carga positiva sobre el átomo de hidrógeno del grupo  $\text{-OH}$ . Este efecto no está presente en los alcoholes y, por tanto, los ácidos carboxílicos forman enlaces de hidrógeno más fuertes en comparación con los que forman los alcoholes (de masa molecular similar).



■ Figura 4.84  
Efecto de la introducción de un grupo carbonilo en una molécula de alcohol



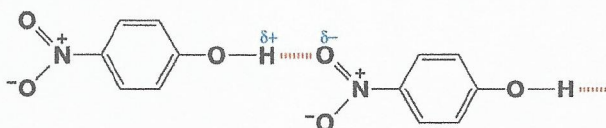


■ **Figura 4.85**  
Enlaces de hidrógeno  
en el 2-nitrofenol

## ■ Enlaces de hidrógeno intramoleculares

Los enlaces de hidrógeno que se producen entre átomos de la misma molécula se denominan enlaces de hidrógeno *intramoleculares*. Podemos tomar como ejemplo el 2-nitrofenol. En esta molécula, el átomo de hidrógeno del grupo alcohol,  $-\text{OH}$ , puede formar un enlace de hidrógeno intramolecular con el átomo de oxígeno del grupo nitrato,  $-\text{NO}_2$  (Figura 4.85).

En cambio, el átomo de hidrógeno del grupo alcohol,  $-\text{OH}$ , del 4-nitrofenol no puede formar un enlace de hidrógeno intramolecular con el átomo de oxígeno del grupo nitrato,  $-\text{NO}_2$ , porque están demasiado separados. El 4-nitrofenol, sin embargo, forma enlaces de hidrógeno *intermoleculares* (Figura 4.86). En consecuencia, el punto de fusión del 4-nitrofenol es mayor que el del 2-nitrofenol, que se asocia principalmente a través de fuerzas de dispersión de London.



■ **Figura 4.86** Enlaces de hidrógeno en el 4-nitrofenol

- 10** Explica por qué el punto de ebullición del  $\text{CS}_2$  es superior al del  $\text{CO}_2$ . Explica por qué el punto de ebullición del  $\text{H}_2\text{O}$  es inferior al del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### Enlace con la teoría del conocimiento

*La naturaleza de los enlaces de hidrógeno es objeto de muchos debates y la actual definición que ofrece la IUPAC da seis criterios que se deberían emplear como pruebas de su existencia. La presencia de un vocabulario especializado ¿ayuda al desarrollo del conocimiento o lo entorpece?*

En el programa del IB se definen los enlaces de hidrógeno como los enlaces que tienen lugar cuando el hidrógeno se une mediante enlace covalente a uno de estos tres átomos: flúor, oxígeno o nitrógeno. Los radios atómicos de estos tres átomos son relativamente pequeños y sus electronegatividades son relativamente elevadas. En el programa del IB se recurre a los datos de los puntos de ebullición de los hidruros para reforzar esta categorización.

Y sin embargo, no hay nada de «especial» o extraño en los enlaces de hidrógeno; ya que se pueden considerar simplemente como un caso de interacción dipolo-dipolo especialmente fuerte. El cloro es ligeramente más electronegativo que el nitrógeno, pero su radio atómico, más largo, impide la formación de una fuerza intermolecular tan fuerte como la del nitrógeno.

Esta confusión se ve reforzada por el uso de términos aparentemente muy distintos: enlace de hidrógeno y fuerza dipolo-dipolo. En ambos casos se trata de fuerzas entre dipolos permanentes y la diferencia estriba en su intensidad relativa y no en su naturaleza.

En el programa del IB se insiste en la naturaleza electrostática (iónica) de los enlaces de hidrógeno, que subraya la atracción entre la carga positiva parcial sobre el hidrógeno y la carga negativa parcial sobre el nitrógeno, el flúor o el oxígeno. Sin embargo, los cálculos realizados en el ámbito de la mecánica cuántica sugieren la existencia de un carácter parcialmente covalente y la compartición de un par solitario con el átomo de nitrógeno, flúor u oxígeno. La fortaleza del enlace de hidrógeno es máxima cuando los tres átomos se encuentran dispuestos linealmente.

La IUPAC, sin embargo, ofrece una definición más amplia del enlace de hidrógeno: «El enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno procedente de una molécula o de un fragmento molecular  $\text{X}-\text{H}$  en el que  $\text{X}$  es más electronegativo que  $\text{H}$ , y un átomo o un grupo de átomos de la misma molécula o de una molécula diferente y en el cual hay todavía indicios de la formación del enlace».

Para que una fuerza intermolecular sea clasificada como un enlace de hidrógeno debe cumplir idealmente algunos criterios experimentales. Las pruebas experimentales de la existencia de enlaces de hidrógeno se obtienen a partir de la resonancia magnética nuclear (RMN), la difracción de rayos X, la espectroscopia con infrarrojos (IR) y las mediciones de la variación de entalpía, que se suelen realizar en fase gaseosa.

Según la definición de la IUPAC, los enlaces de hidrógeno no están restringidos a los átomos de flúor, nitrógeno y oxígeno, sino que las interacciones con estos tres últimos elementos son generalmente un orden de magnitud más intensas que las correspondientes a elementos más pesados, como el cloro y el azufre. Por ello, en el estado sólido se observan enlaces de hidrógeno débiles cuando se trata de estos elementos. También se puede recurrir a los enlaces de hidrógeno entre  $\text{A}-\text{H}$  y un anión. De hecho, el enlace de hidrógeno más fuerte que se conoce se produce en el anión  $\text{HF}_2^-$ :  $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}^-$ .



## ■ Propiedades físicas

En la Tabla 4.16 se comparan las propiedades de las sustancias sólidas cristalinas con diferentes tipos de enlaces.

Tipo de enlace	Metálico	Covalente gigante	Molecular simple	Iónico
<b>Ejemplos</b>	Sodio, aluminio, hierro, mercurio y latón (cobre y cinc)	Diamante, polieteno, nilón, dióxido de silicio y grafito	Yodo, metano, cloruro de hidrógeno, agua, ácido benzoico, etanol, amoníaco y fullerenos	Cloruro de sodio, óxido de magnesio, fluoruro de calcio y carbonato de sodio
<b>Composición</b>	Átomos metálicos	Átomos no metálicos	Moléculas	Iones
<b>Naturaleza del enlace</b>	Cationes atraídos hacia electrones de valencia deslocalizados	Átomos unidos mediante enlaces covalentes fuertes	Moléculas covalentes que se mantienen unidas mediante fuerzas intermoleculares débiles	Atracción electrostática fuerte entre iones con cargas opuestas
<b>Estado físico a temperatura y presión ambientales</b>	Sólidos (excepto el mercurio)	Sólidos	Gases, líquidos y sólidos	Sólidos
<b>Dureza</b>	Por lo general duros (pero los metales del grupo 1 son blandos)	Extremadamente duros	Blandos (si son sólidos)	Duros y quebradizos; experimentan escisión
<b>Punto de fusión</b>	Por lo general elevado (excepto el grupo 1 y el mercurio)	Muy elevado	Muy bajo o bajo	Elevado
<b>Conductividad eléctrica (en estado fundido)</b>	Conductores	No conductores (excepto el grafito)	Por lo general no conductores	Conductores
<b>Solubilidad</b>	Insolubles, pero se disuelven en otros metales para formar aleaciones	Totalmente insolubles en todos los disolventes	Por lo general solubles en disolventes no polares y menos solubles en disolventes polares	Por lo general solubles en disolventes polares e insolubles en disolventes no polares

■ **Tabla 4.16** Comparación y contraste entre las propiedades de las sustancias sólidas cristalinas

### Solubilidad de los sólidos

Cuando se forma una disolución, las partículas del sólido molecular simple se mezclan libremente con las del líquido. Podemos imaginar que el proceso de la disolución se produce en tres etapas:

- 1 Se debe romper la red del sólido. Este proceso será endotérmico, es decir, absorberá energía.
- 2 Las fuerzas intermoleculares que actúan en el líquido (ya sean fuerzas de dispersión de London, enlaces de hidrógeno o atracciones dipolo-dipolo) se deben interrumpir hasta cierto punto. De nuevo, se trata de un proceso endotérmico, ya que se deben interrumpir fuerzas atractivas y ello requiere energía.
- 3 Se forman nuevos enlaces entre las moléculas del sólido y del líquido. Este es un proceso exotérmico.

En general, un sólido tiene más posibilidades de disolverse en un líquido si la variación total de entalpía es exotérmica. Por tanto, una solubilidad elevada es *más probable* si:

$$\begin{array}{l} \text{la intensidad de la atracción entre} \\ \text{el sólido molecular y las moléculas} \\ \text{del líquido de la disolución} \end{array} > \begin{array}{l} \text{la combinación entre la intensidad de la atracción} \\ \text{entre las moléculas del sólido puro y la intensidad} \\ \text{de la atracción entre las moléculas del líquido puro} \end{array}$$

Aunque la termodinámica de la solubilidad es mucho más compleja que la regla anterior (incluyendo una consideración sobre las variaciones de entropía descrita en el Capítulo 15), esta simple «regla del pulgar» frecuentemente nos ayuda a explicar los patrones que sigue la solubilidad, que se pueden resumir con la frase «lo igual disuelve a lo igual».



## Ejemplo resuelto

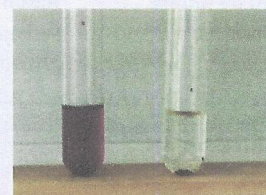
Observamos que el yodo es soluble en hexano pero no en agua (Figura 4.87). Justifica esta observación.

El yodo y el hexano son sustancias no polares. Cuando se mezclan se forma una disolución porque:

la intensidad de la atracción  
yodo-hexano en la disolución  
(fuerzas de dispersión  
de London)

>

combinación de la intensidad  
de la atracción en el yodo sólido  
(fuerzas de dispersión de London)  
y la atracción en el hexano líquido  
(fuerzas de dispersión de London)



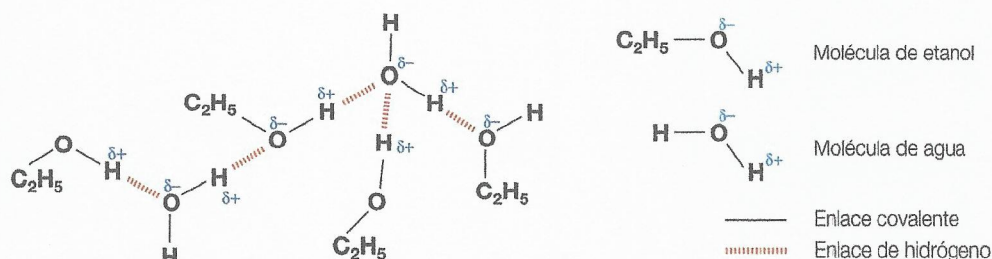
■ Figura 4.87  
Yodo introducido en  
hexano y agua

Además, el agua es un disolvente polar y sus moléculas forman enlaces de hidrógeno. Cuando se mezcla con moléculas de yodo no polares, prácticamente todas las moléculas de agua continúan enlazándose mediante enlaces de hidrógeno. Por tanto, las atracciones resultantes yodo-agua son extremadamente débiles en comparación con la intensidad combinada de los enlaces de hidrógeno en el agua y las fuerzas de dispersión de London en el yodo. En consecuencia, el yodo es prácticamente insoluble en agua.

## Solubilidad de los líquidos

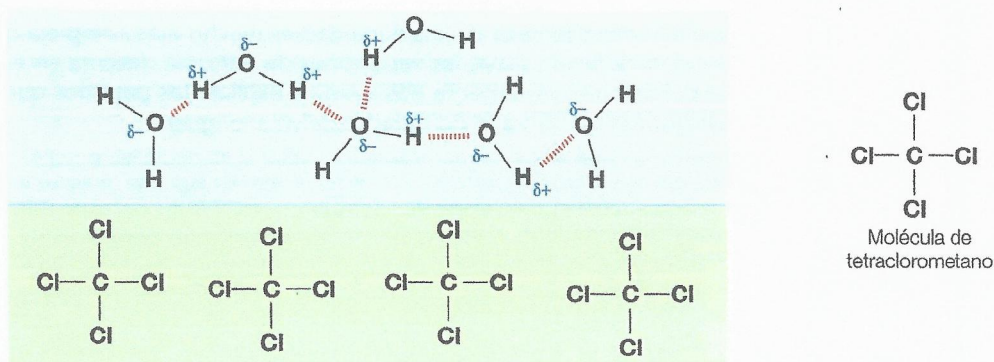
La disolución de un líquido en otro se puede explicar de forma análoga a la disolución de un sólido en un líquido. Por ejemplo, el agua se mezcla con líquidos polares como el etanol ( $C_2H_5OH$ ) y la propanona ( $(CH_3)_2CO$ ). Los extremos con cargas opuestas de las distintas moléculas se atraen entre sí y se forman enlaces de hidrógeno (Figura 4.88). Los enlaces de hidrógeno que se forman entre el agua y las moléculas de etanol son más fuertes que los que se forman entre las moléculas de los líquidos puros. La entropía también desempeña un importante papel en la determinación de la solubilidad de líquidos en líquidos.

■ Figura 4.88  
Una mezcla de agua y  
etanol



Sin embargo, cuando añadimos agua a un líquido no reactivo y no polar, como el tetraclorometano,  $CCl_4$ , se separan dos capas. Las moléculas de agua se atraen entre sí fuertemente a través de la formación de enlaces de hidrógeno, pero no tienen tendencia a mezclarse con las moléculas de tetraclorometano (Figura 4.89). Reemplazar los enlaces de hidrógeno (fuertes) formados entre las moléculas de agua por las fuerzas de dispersión de London (más débiles) formadas entre el agua y las moléculas de tetraclorometano no es favorable desde el punto de vista energético. El principio «lo igual disuelve lo igual» se mantiene.

■ Figura 4.89  
La interfase  
entre el agua y el  
tetraclorometano

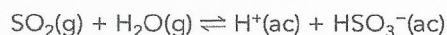




## Solubilidad de los gases

Los gases, por lo general, solo son ligeramente solubles en agua. Entre los ejemplos de los gases de esta categoría se encuentran el oxígeno, el hidrógeno, el nitrógeno y los gases nobles. Unos pocos gases son altamente solubles en agua porque reaccionan con esta para liberar iones. Evidentemente se podría argumentar que la solubilidad es una propiedad de los nuevos iones y no del gas original, ya que ha tenido lugar un cambio químico.

Por ejemplo, el dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , reacciona con el agua para formar una disolución de iones hidrógeno e iones sulfato:

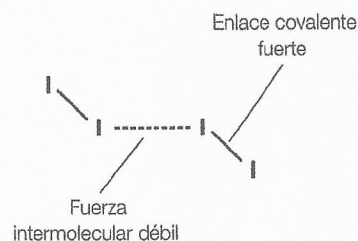


Esta disolución se conoce como ácido sulfuroso (sulfúrico(IV)), que es el principal componente de la lluvia ácida.

El cloruro de hidrógeno reacciona con el agua para formar ácido clorhídrico. La fuerza de atracción entre los átomos de oxígeno de las moléculas de agua (cargados negativamente) y los átomos de hidrógeno de las moléculas de cloruro de hidrógeno (cargados positivamente) es suficiente para que el enlace hidrógeno-cloro se polarice y se rompa. El átomo de cloro retiene los dos electrones de este enlace, mientras que el átomo de oxígeno de la molécula de agua emplea uno de sus pares solitarios para formar un enlace dativo con el ion hidrógeno (Figura 4.90). Prácticamente todas las moléculas de cloruro de hidrógeno se ionizan de este modo y, por tanto, la disolución de ácido clorhídrico es un ácido fuerte (Capítulo 8).



■ Figura 4.90 Reacción entre las moléculas de agua y las de cloruro de hidrógeno



■ Figura 4.91 Enlace covalente fuerte y fuerzas intermoleculares débiles (fuerzas de dispersión de London)

## Propiedades físicas de los compuestos moleculares simples

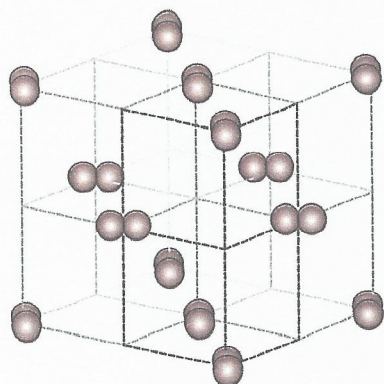
Los compuestos moleculares simples están formados por la unión mediante enlace covalente de un número relativamente pequeño de átomos. Los enlaces que mantienen unidos a los átomos en moléculas son enlaces covalentes relativamente *fuertes*. Sin embargo, en los estados sólido y líquido las moléculas están asociadas por fuerzas intermoleculares relativamente *débiles* (Figura 4.91). Por tanto, en condiciones normales, los compuestos moleculares simples son gases o líquidos o bien sólidos blandos con puntos de fusión bajos. Los puntos de fusión son bajos a causa de las atracciones intermoleculares débiles que existen entre las moléculas del estado líquido y las del estado sólido.

Los puntos de fusión de los compuestos moleculares simples se ven muy afectados por la presencia de impurezas, que hacen descender el punto de fusión y lo convierten en un intervalo de fusión en lugar de un punto. El sólido impuro ya no tiene un punto de fusión abrupto, sino un intervalo de valores en los que se produce la fusión. El motivo de esto es que la presencia de impurezas, aunque sea en cantidades muy pequeñas, afecta al apilamiento regular de las moléculas en una red.

La mayoría de los compuestos covalentes más simples cuyas fuerzas intermoleculares son fuerzas de dispersión de London, por ejemplo el yodo (Figura 4.92) y los haloalcanos, se disuelven mal en agua pero son solubles en disolventes menos polares o no polares. Los compuestos moleculares simples cuyas fuerzas intermoleculares son enlaces de hidrógeno son a menudo solubles en agua, por ejemplo las aminas, los ácidos carboxílicos, las amidas y los azúcares, a menos que tengan una masa molar relativamente baja o puedan formar enlaces de hidrógeno múltiples.

En general, los compuestos moleculares simples no conducen la electricidad cuando se funden porque no contienen iones, sino moléculas, y estas son eléctricamente neutras y no son atraídas por los electrodos cargados.

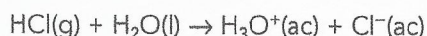
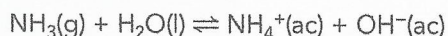
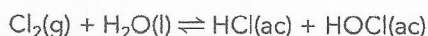
No obstante, algunos compuestos moleculares simples son solubles en agua y experimentan una reacción química con el agua (hidrólisis) para liberar iones. La sustancia



■ Figura 4.92 Estructura del yodo: una sustancia molecular simple



molecular se convierte de forma parcial o completa en iones. Algunos ejemplos de estas sustancias son el cloro,  $\text{Cl}_2$ , el amoníaco,  $\text{NH}_3$ , y el cloruro de hidrógeno,  $\text{HCl}$ . Las dos primeras reacciones son de equilibrio, pero la última sigue hasta que se termina.



En la última reacción,  $\text{H}_3\text{O}^+$  es el ion oxonio, presente en disoluciones acuosas de ácido y que se forma cuando una molécula de agua forma un enlace dativo con un protón.

## Propiedades físicas de los polímeros

### Polímeros de adición

Los polímeros de adición están formados por alquenos y se estudian en el Capítulo 10. Los alquenos se pueden unir entre sí en presencia de una presión elevada y con un catalizador adecuado. El enlace  $\pi$  se rompe y las moléculas se unen mediante enlaces covalentes. No se forma ningún otro producto y por eso se denomina polimerización por adición y, como los polímeros están formados por alquenos, también se conocen como polialquenos. El producto de este proceso de adición es una cadena hidrocarbonada muy larga. Se pueden construir polímeros de adición a partir de cualquier alqueno, incluso el más simple, el eteno (Figura 4.93).

Los polímeros de adición (polialquenos) son cadenas hidrocarbonadas muy largas saturadas y no polares. Su estructura les confiere una serie de propiedades características:

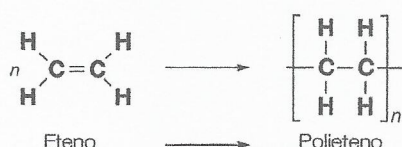
- Las cadenas hidrocarbonadas suelen ser muy largas, por tanto las fuerzas de dispersión de London entre las cadenas suelen ser muy fuertes y los polímeros tienen puntos de fusión y de ebullición relativamente elevados.
- La longitud de la cadena es variable, por lo que la mayoría de los polímeros contienen cadenas con diversas longitudes. Las fuerzas de dispersión de London tienen, en consecuencia, intensidades variables, y estos polímeros tienden a fundirse gradualmente a lo largo de un intervalo de temperaturas, en lugar de fundirse abruptamente a una temperatura fija.
- Las cadenas no se sujetan rígidamente entre sí para mantenerse en su posición, por tanto los polímeros tienden a ser relativamente blandos.
- Las cadenas son no polares, por tanto los polímeros de adición son insolubles en agua.
- Las fuerzas intermoleculares entre las moléculas son intensas y las cadenas suelen ser enmarañadas, por tanto, generalmente también son insolubles en disolventes no polares.
- De hecho, las largas cadenas hidrocarbonadas hacen que en general los polialquenos sean fuertemente no reactivos.

### Polímeros biodegradables

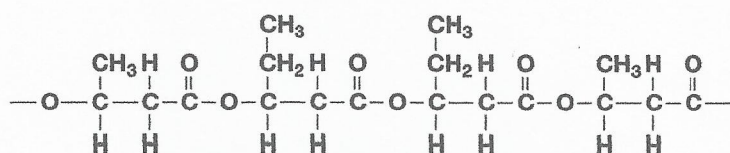
Los polímeros sintéticos son muy estables y, aunque esta es justamente la propiedad que los hace tan útiles, ha creado un problema a la hora de gestionar sus residuos. Normalmente estos se tiran en vertederos, pero como no se descomponen o degradan fácilmente en el medio ambiente, los vertederos se llenan con rapidez. El reciclado y la incineración (quema) de polímeros son posibles soluciones, pero existe otro enfoque a la hora de lidiar con los problemas medioambientales asociados a la industria de los plásticos y es la creación de polímeros biodegradables.

Los biopolímeros son polímeros naturales y muchos de ellos tienen propiedades similares a las de los sintéticos. Además, a diferencia de estos últimos, pueden ser descompuestos por microorganismos presentes en el medio ambiente, es decir, son biodegradables.

En la Figura 4.94 se muestra la estructura del Biopol, un polímero sintético biodegradable fabricado por determinadas cepas de bacterias. Es relativamente caro, pero aun así ha resultado ser útil como material de embalaje para cosméticos y aceites de motor, si bien estaba pensado en origen para aplicaciones médicas (en suturas quirúrgicas y en la liberación controlada de fármacos en el organismo).



■ Figura 4.93 Formación del polietileno



■ Figura 4.94 Estructura del Biopol

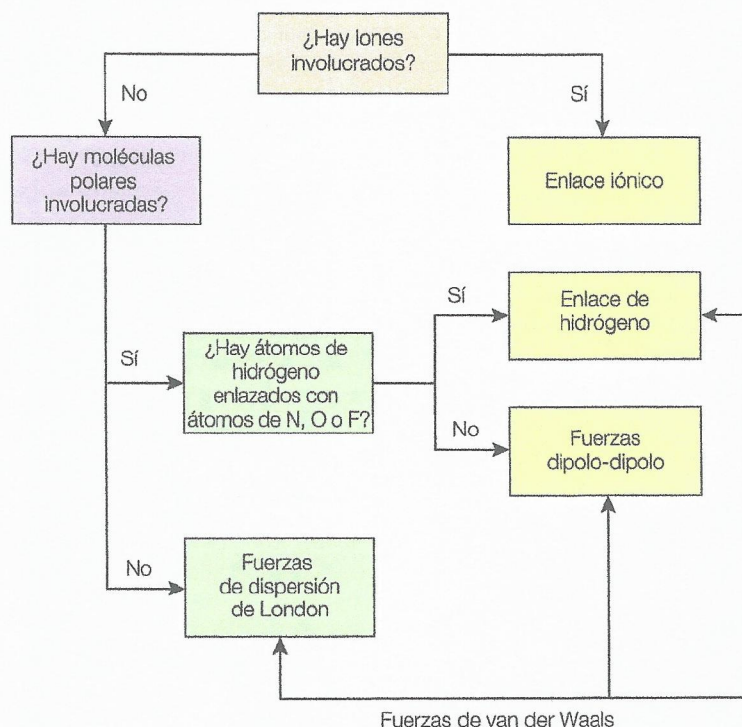




## Deducción de los tipos de fuerzas intermoleculares presentes en las sustancias en función de su estructura y de su fórmula química

El diagrama de flujo de la Figura 4.95 se puede utilizar para identificar el tipo de fuerza(s) intermolecular(es) presente(s) en una sustancia molecular. Para poder identificar la fuerza intermolecular es necesario conocer previamente su fórmula molecular, su estructura y su forma (y por tanto su polaridad).

**Figura 4.95**  
Identificación de las  
fuerzas intermoleculares



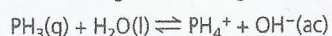
Consideremos, por ejemplo, el interhalógeno monocloruro de bromo,  $\text{BrCl}$ . Este compuesto está formado por dos no metales y, por tanto, probablemente es covalente. Se trata de una molécula polar con una carga negativa parcial sobre el cloro y una carga positiva parcial sobre el bromo. No hay ningún átomo de hidrógeno presente y por tanto entre las moléculas actúan fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión de London.

Consideremos ahora la molécula hidracina,  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Este compuesto está formado por dos no metales y, por tanto, probablemente es covalente. Es una molécula polar con una carga negativa parcial sobre los átomos de nitrógeno y una carga positiva parcial sobre los átomos de hidrógeno. Es polar porque tiene forma piramidal alrededor de ambos átomos de nitrógeno. Hay átomos de hidrógeno unidos a los átomos de nitrógeno, por tanto entre las moléculas actúan enlaces de hidrógeno y fuerzas de dispersión de London.

### Ejemplo resuelto

Predice y explica las propiedades de la fosfina,  $\text{PH}_3$ .

El hidruro de fósforo(III),  $\text{PH}_3$ , es una sustancia molecular simple con moléculas de forma piramidal. El fósforo es menos electronegativo que el hidrógeno, por tanto, en el  $\text{PH}_3$  solo están presentes las fuerzas de dispersión de London con fuerzas dipolo-dipolo y no los enlaces de hidrógeno. En consecuencia, la predicción es que sea relativamente volátil y que tenga puntos de fusión y de ebullición relativamente bajos. Se requieren cantidades de energía térmica relativamente pequeñas para romper las fuerzas de dispersión de London y las fuerzas dipolo-dipolo que actúan entre las moléculas en los estados sólido y líquido. Como el  $\text{PH}_3$  es molecular simple, no será un electrolito en estado fundido y no será conductor tanto en estado sólido como líquido, ya que no hay iones móviles presentes. Cabe esperar que sea solo ligeramente soluble en agua porque no puede formar enlaces de hidrógeno con el agua. Puede haber alguna reacción de hidrólisis con el agua (similar al amoníaco):





## 4.5 Enlace metálico

*Los enlaces metálicos comportan la existencia de una red de cationes con electrones deslocalizados*

### Naturaleza de la ciencia

#### Uso de las teorías para explicar las propiedades distintivas de los metales

Las propiedades de los metales son muy distintas a las de los compuestos iónicos y covalentes. Muchos metales son fuertes y se pueden doblar sin que se lleguen a romper; muchos son maleables (se pueden golpear hasta conseguir láminas delgadas) y dúctiles (se pueden estirar para formar alambres). Cuando se cortan o se pulen son brillantes y son excelentes conductores eléctricos y térmicos. Las posibles teorías del enlace metálico deben poder explicar estas propiedades físicas y cualquier diferencia o tendencia que aparezca en estas propiedades observadas en los metales.

Las propiedades de los metales se pueden explicar mediante el modelo simple del «mar de electrones», en el que los metales se ven como un conjunto de cationes situados en posiciones fijas y rodeados por un «mar» de electrones de valencia deslocalizados y móviles.

Esta teoría del enlace metálico explica las propiedades físicas de los metales. Si aplicamos una tensión a un metal, la estructura puede cambiar de forma sin que el cristal se fracture, a diferencia de lo que le ocurre a un cristal iónico, que se rompe en pedazos.

El modelo también permite explicar la elevada conductividad térmica de los metales. Cuando suministramos calor a un metal, la energía cinética de los electrones aumenta y se transmite a través del sistema de electrones deslocalizados hasta las regiones más frías del metal.

La elevada conductividad de los metales también se puede explicar mediante el modelo del «mar de electrones». Cuando aplicamos una diferencia de potencial (voltaje) entre los extremos de una muestra metálica, los electrones deslocalizados (la nube electrónica) fluye hacia el electrodo positivo.

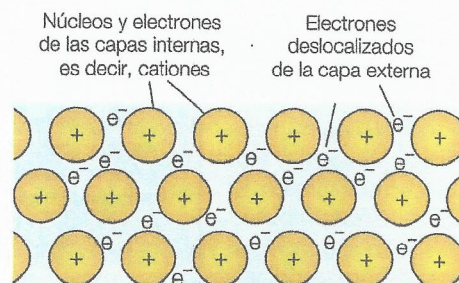
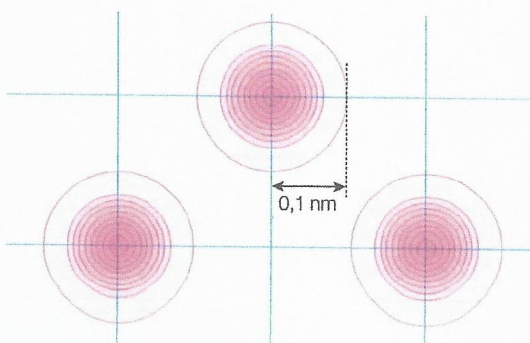
El aspecto brillante de los metales solo se puede explicar mediante el modelo de teoría de bandas del enlace metálico. El metal contiene un gran número de orbitales moleculares situados en diferentes niveles energéticos. Cuando el metal absorbe luz, los electrones se excitan y existe un elevado número de transiciones electrónicas posibles en las que se absorbe un intervalo completo de frecuencias. Cuando los electrones vuelven a sus niveles energéticos más bajos, se emite luz y esto hace que la superficie del metal brille.

### ■ Enlace metálico

Los electrones de valencia de los metales ya no están asociados a un determinado átomo del metal, sino que se pueden desplazar libremente por todo el metal y se les denomina, por tanto, electrones **deslocalizados**. Como consecuencia, los átomos metálicos están ionizados. Esta descripción se confirma mediante el análisis con rayos X (Figura 4.96), que indica que los cristales deslocalizados.

El **enlace metálico** (Figura 4.97) es la atracción electrostática entre los iones metálicos y los electrones deslocalizados. *No es direccional*: todos los electrones de valencia están atraídos por todos los núcleos de todos los iones metálicos. A este modelo de enlace metálico se le conoce a menudo como modelo del mar de electrones, en el que los electrones deslocalizados forman el «mar».

■ **Figura 4.96**  
Mapa de densidad  
electrónica del  
aluminio



■ **Figura 4.97** Estructura de una red metálica



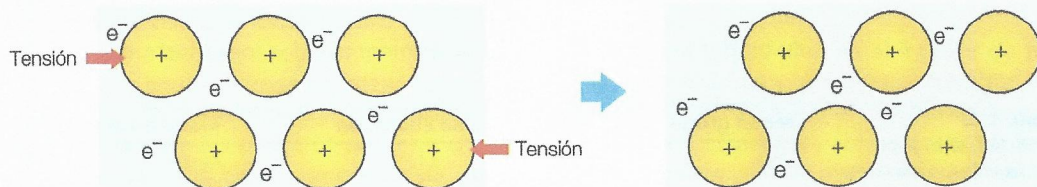


## Explicación de las propiedades físicas de los metales

Los metales son **dúctiles** y **maleables**, además de excelentes conductores del calor y la electricidad. Los electrones de valencia de un metal no pertenecen a ningún átomo en particular, por lo que si aplicamos una fuerza suficiente, una de las capas del metal se puede deslizar sobre otra sin que se rompa el enlace metálico (Figura 4.98). El enlace metálico de un metal es fuerte y flexible, por lo que los metales se pueden golpear con un martillo hasta obtener láminas delgadas (maleabilidad) o se pueden estirar hasta obtener alambres largos (ductilidad) sin que se rompan.

■ Figura 4.98

Aplicación de una fuerza de corte a una red metálica: las capas adyacentes se pueden deslizar unas sobre otras



Sin embargo, si le añadimos átomos de otros elementos mediante una aleación, las capas de iones no se deslizarán unas sobre otras con tanta facilidad. La aleación será, por tanto, menos maleable y dúctil, y en consecuencia, más dura y más fuerte.

Cuando aplicamos un voltaje (una diferencia de potencial) a través de un metal, los electrones deslocalizados son repelidos por el electrodo negativo y se desplazan hacia el electrodo positivo. Este flujo ordenado de electrones constituye una corriente eléctrica.

Los electrones deslocalizados también pueden conducir el calor transportando energía cinética (en forma de vibraciones) desde una parte más caliente de la red metálica hasta una parte más fría. La presencia de electrones deslocalizados en los metales explica su conductividad térmica y eléctrica.



## Puntos de fusión de los metales

El punto de fusión es una medida aproximada de la fortaleza del enlace metálico de una red metálica. Cuanto más elevado es el punto de fusión, más fuerte es el enlace metálico.

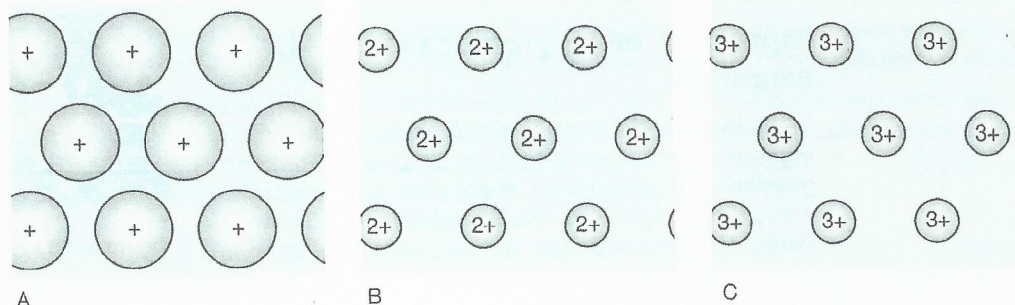
Los electrones deslocalizados de la capa de valencia de los átomos metálicos son los responsables del enlace metálico y, por tanto, de su fortaleza. El otro factor que controla la fortaleza del enlace metálico es el tamaño del ion metálico. Cuanto menor es el radio iónico, más fuerte es el enlace metálico. Por tanto:

$$\text{fortaleza del enlace metálico} \propto \frac{\text{número de electrones de valencia por átomo}}{\text{radio metálico}}$$

Así, la fortaleza del enlace metálico aumenta en el periodo 3 desde el sodio hasta el aluminio, pasando por el magnesio (Figura 4.99) a medida que el número de electrones de valencia por átomo aumenta desde uno hasta tres. El radio iónico disminuye desde el sodio al aluminio, ya que el gran aumento de la carga nuclear supera al pequeño aumento del apantallamiento (Capítulo 3). En consecuencia, los puntos de fusión aumentan desde el sodio al aluminio (Tabla 4.17). Los elementos metálicos del periodo 2 muestran la misma tendencia.

■ Figura 4.99

Los metales con iones de pequeño tamaño y carga elevada forman enlaces metálicos más fuertes (la fortaleza del enlace metálico aumenta  $A < B < C$ )





■ Tabla 4.17

Puntos de fusión y de ebullición de los metales del periodo 3

Elemento	Sodio	Magnesio	Aluminio
Punto de fusión/K	371	922	936
Punto de ebullición/K	1 156	1 363	2 740
Radio metálico ( $10^{-12}$ m)	98	65	45

Cuando descendemos por los grupos 1 y 2 del bloque s, los puntos de ebullición y de fusión por lo general disminuyen (Tabla 4.18) a medida que el enlace metálico se hace más largo y más débil. El motivo de ello es el aumento de los radios atómicos e iónicos, el aumento del apantallamiento (debido a una mayor repulsión electrón-electrón) y el aumento de la distancia entre los núcleos y los electrones de valencia deslocalizados. Cualquier «ruptura» en las tendencias tendrá su origen en un cambio en el apilamiento de los iones (estructura de la red).

■ Tabla 4.18

Puntos de fusión y de ebullición de los metales del bloque s

Metal grupo 1	Punto de ebullición	Metal grupo 2	Punto de ebullición
Litio	1 342	Berilio	2 468
Sodio	882,9	Magnesio	1 090
Potasio	759	Calcio	1 484
Rubidio	688	Estroncio	1 377
Cesio	671	Bario	1 845

Los puntos de ebullición de los metales son considerablemente más elevados que sus puntos de fusión, lo que implica que la mayoría de enlaces metálicos todavía existen en estado líquido. Sin embargo, cuando el líquido pasa a gas (vapor), los átomos se deben separar grandes distancias, lo que comporta la ruptura de los enlaces metálicos.

## ■ Aleaciones

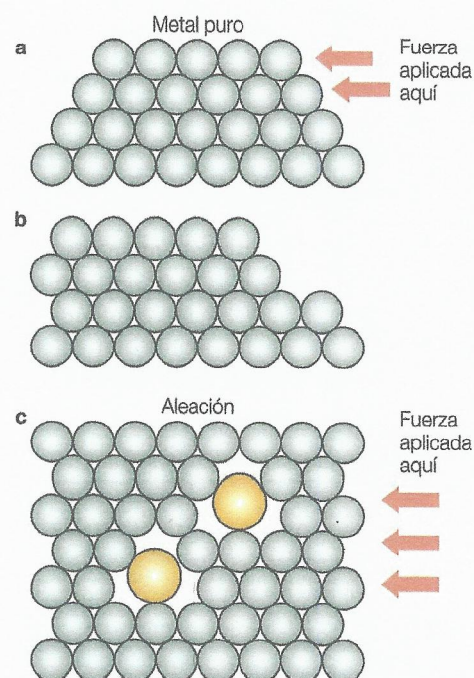
Una aleación por regla general es una mezcla homogénea de metales o una mezcla de un metal y un no metal, normalmente carbono pero en ocasiones también fósforo. Las aleaciones suelen tener propiedades distintas de las de sus componentes y se funden a lo largo de un intervalo de temperaturas. Generalmente se obtienen mezclando el metal con los demás elementos en forma fundida y dejando enfriar la mezcla para que la aleación se solidifique.

Las aleaciones se dividen normalmente en ferrosas y no ferrosas. Las aleaciones ferrosas incluyen los aceros, que son aleaciones de hierro que contienen hasta un 2% de carbono. La mayoría de las aleaciones no ferrosas se basan en el cobre. Las aleaciones más conocidas de cobre son el latón (cobre y cinc) y el bronce (cobre y estaño). El bronce se ha utilizado considerablemente durante largos periodos de la historia y todavía se emplea para hacer estatuas y esculturas.



### Explicación de las propiedades de las aleaciones

La mayoría de metales puros no se utilizan en la ingeniería porque no satisfacen las propiedades requeridas. Por ejemplo, un metal puro puede experimentar corrosión o ser demasiado blando. Sin embargo, las propiedades de un metal se pueden mejorar mediante la formación de una aleación, que normalmente es más dura que los metales originales porque la irregularidad de su estructura contribuye a evitar que las filas de átomos se deslicen unas sobre otras (Figura 4.100).



■ Figura 4.100 a Posición de los átomos de un metal puro antes de la aplicación de una fuerza; b después de aplicar la fuerza se ha producido un deslizamiento; c en una aleación, el deslizamiento se evita porque los átomos de distinto tamaño no se pueden deslizar fácilmente unos sobre otros



Por ejemplo, el latón es más resistente que el cobre y se puede trabajar mejor que este por su mayor maleabilidad; además, el latón es más resistente a la corrosión. El duraluminio (una aleación a base de aluminio con magnesio y cobre) es mucho más resistente que el aluminio, pero la presencia de cobre lo hace propenso a la corrosión. El acero inoxidable contiene hierro con cromo, níquel y una pequeña cantidad de carbono y es extremadamente duradero y resistente a la corrosión incluso cuando se calienta (su resistencia a la corrosión se puede mejorar si se aumenta el contenido en cromo).



## Fuentes de obtención de los metales

La mayoría de metales se encuentran en forma de recursos minerales en el interior de rocas enriquecidas en uno o más metales. Algunos minerales se utilizan tal y como se encuentran en el subsuelo, es decir, no requieren procesamiento o muy poco, como por ejemplo el oro. Sin embargo, la mayoría de minerales se deben procesar antes de ser utilizados. El hierro se encuentra en abundancia en minerales de hierro, pero el coste de su proceso de extracción de distintos minerales varía según el mineral. Es más rentable extraer el hierro de los óxidos minerales como la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) porque, aunque el hierro también se encuentra en otros minerales, su concentración en estos es menor y el coste de extracción aumenta, ya que se deben romper los fuertes enlaces existentes entre el hierro, el silicio y el oxígeno.

Los costes de extracción, mano de obra y energéticos varían con el tiempo y entre los distintos países. Así, lo que determina si un yacimiento mineral es viable desde el punto de vista económico varía también considerablemente con el tiempo y el lugar. En general, cuanto mayor es la concentración de una sustancia, más rentable es su extracción.

Una mena es un grueso de material del que se pueden extraer una o más sustancias valiosas de forma rentable. Un yacimiento mineral está formado por menas que contienen la sustancia valiosa, generalmente un metal. La concentración (el grado) de sustancia que hace que su extracción sea rentable está controlada por la economía, de manera que las distintas sustancias requieren a su vez diferentes concentraciones para ser rentables. No obstante, estas concentraciones varían en función de los cambios que acontecen en la economía, como pueden ser la demanda de sustancia o el coste de su extracción.

Las reservas de metales son finitas, por lo que se deben conservar y reciclar cuidadosamente a medida que la población y la demanda aumentan. Las reservas de metales son uno de los factores que determinan la riqueza de un país. Por ejemplo, en Australia la minería es una industria primaria importante de la que se han obtenido mineral de hierro, cinc, uranio, cobre, oro, bauxita (mineral de aluminio) y elementos de tierras raras (lantánidos).

## Teoría de bandas

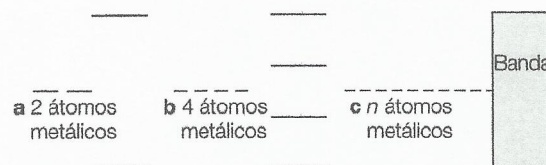


El modelo del «mar de electrones» del enlace metálico es un modelo simple que lo describe, pero la forma más detallada y realista de describir el enlace metálico es mediante la teoría de bandas (Capítulo 24 en la página web que acompaña a este libro). Esta teoría se basa en la teoría de los orbitales moleculares (Capítulo 14), que describe la formación de enlaces a través del solapamiento y la mezcla de los orbitales atómicos.

Cuando las nubes electrónicas de dos orbitales atómicos se solapan y se mezclan, se forman dos orbitales moleculares. Cuando los orbitales atómicos de cuatro átomos metálicos contiguos se solapan, se forman cuatro orbitales moleculares. Los orbitales moleculares de mayor y menor energía surgen del solapamiento de átomos metálicos contiguos, mientras que los niveles energéticos intermedios surgen del solapamiento de los orbitales atómicos de los átomos metálicos más alejados.

En un sólido que contiene  $n$  átomos metálicos se forman  $n$  orbitales moleculares con un intervalo de energías, que forman una banda con unos niveles energéticos prácticamente continuos (Figura 4.101). Cada orbital molecular puede contener dos electrones con espines opuestos (Capítulo 2), por tanto, una banda energética formada a partir de  $n$  átomos metálicos puede contener  $2n$  electrones.

Para que un sólido pueda conducir la electricidad y muestre comportamiento metálico, una banda energética debe estar parcialmente llena de electrones, ya que, si está



■ **Figura 4.101** Origen de una banda de orbitales moleculares a partir de los átomos metálicos de una red

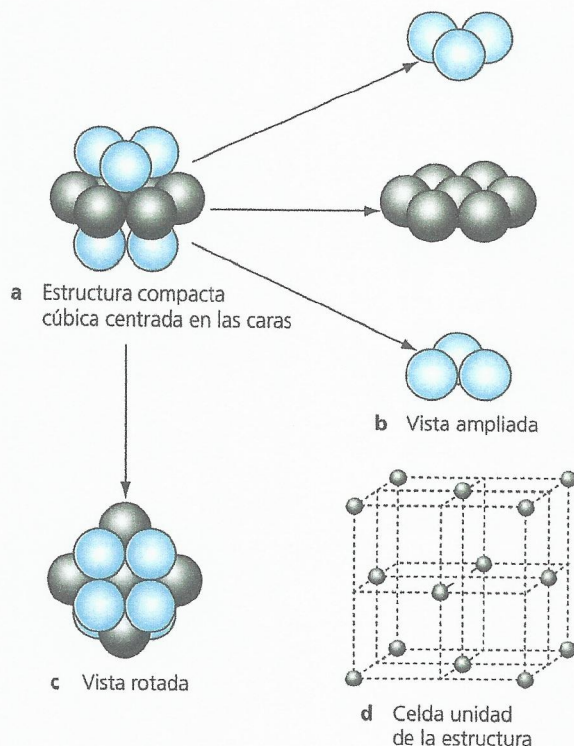


vacía, no circulan electrones y por tanto no forman una corriente de electrones cuando se aplica un voltaje a través del metal. Así, si la banda energética está vacía, no hay electrones que formen la corriente y, si está llena y sus orbitales están completamente ocupados, no hay orbitales vacíos en los que los electrones se puedan instalar.

## ■ Estructura de los metales

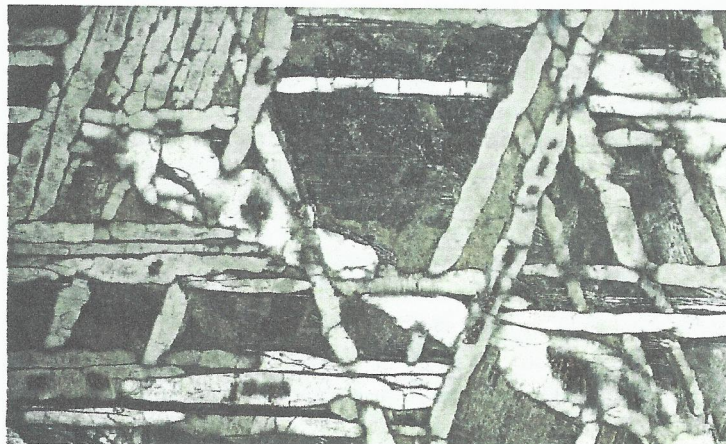
Los átomos metálicos (cationes) se apilan muy cerca unos de otros en una estructura regular para formar cristales. Las disposiciones en las que los agujeros son mínimos se conocen como estructuras compactas. Los estudios realizados con difracción de rayos X han revelado que existen tres tipos principales de estructuras metálicas: hexagonal compacta, cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el interior.

■ **Figura 4.102**  
Estructura compacta  
cúbica centrada en las  
caras



En la Figura 4.102 podemos ver un diagrama de la estructura cúbica centrada en las caras en la que se representa cada átomo metálico (catión) en contacto con otros 12, seis en la misma capa (plano), tres en la capa superior y tres en la capa inferior. El número de coordinación de los átomos metálicos (cationes) es 12. El elevado número de coordinación que presentan estas estructuras metálicas compactas tiene su origen en la naturaleza no direccional del enlace metálico. La celda unidad es la menor unidad de repetición del cristal metálico (Figura 4.103).

■ **Figura 4.103**  
Cristales de metal pulido





## ■ Selección de preguntas de examen

### Prueba 1 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- ¿Cuál de estos compuestos contiene enlaces iónicos?  
**A** cloruro de magnesio,  $\text{MgCl}_2$   
**B** dicloroetano,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
**C** ácido etanoico,  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
**D** tetrabromuro de silicio,  $\text{SiBr}_4$
- Si ordenamos los compuestos  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  según **orden decreciente de su ángulo de enlace**, ¿cuál es el orden correcto?  
**A**  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$     **C**  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$   
**B**  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$     **D**  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$
- ¿En cuál de los pares siguientes tiene la segunda sustancia el menor punto de ebullición?  
**A**  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$     **C**  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$   
**B**  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$     **D**  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- Según la teoría RPECV, ¿cuál de estas moléculas cabe esperar que tenga el menor ángulo de enlace?  
**A**  $\text{H}_2\text{O}$     **C**  $\text{SiH}_4$   
**B**  $\text{H}_2\text{CO}$     **D**  $\text{NH}_3$
- ¿En cuál de las sustancias siguientes cabe esperar que se produzca un enlace por enlace de hidrógeno?  
**I**  $\text{C}_2\text{H}_6$     **II**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$     **III**  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$   
**A** solo en II    **C** solo en II y III  
**B** solo en I y III    **D** en I, II y III
- ¿Por qué el punto de ebullición del etano es mayor que el del neón?  
**A** Porque la molécula de etano es polar.  
**B** Porque se forman enlaces de hidrógeno entre las moléculas de etano pero no están presentes en el neón líquido.  
**C** Porque en el etano hay más electrones presentes que en el neón.  
**D** Porque la masa de una molécula de etano es mayor que la de un átomo de neón.
- ¿Cuál es la mejor descripción del enlace iónico en el cloruro de sodio?  
**A** La atracción electrostática entre los núcleos de sodio y de cloro  
**B** La atracción electrostática de los núcleos de sodio y de cloro hacia los electrones compartidos del enlace entre los núcleos de cloro y de sodio  
**C** La atracción electrostática entre los iones de sodio y los electrones  
**D** La atracción electrostática entre los iones de sodio y de cloro, con cargas opuestas
- ¿Cuál de estos compuestos es el más soluble en agua?  
**A** etano    **C** propano-1-ol  
**B** propano    **D** hexano-1-ol
- El elemento X se encuentra en el grupo 13 de la tabla periódica y el elemento Y en el grupo 16. ¿Cuál es la fórmula más probable del compuesto formado por la reacción de X con Y?  
**A** XY    **C**  $\text{X}_3\text{Y}_2$   
**B**  $\text{X}_2\text{Y}_3$     **D**  $\text{XY}_2$
- ¿Cuál de estas moléculas contiene un enlace múltiple?  
**A**  $\text{H}_2$     **C**  $\text{C}_2\text{F}_4$   
**B**  $\text{H}_2\text{O}$     **D**  $\text{C}_2\text{F}_6$
- ¿Cuál de estos elementos **no** está presente en el  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  en estado líquido?  
**A** enlace covalente  
**B** fuerzas de dispersión de London  
**C** atracciones dipolo-dipolo  
**D** enlaces de hidrógeno
- El punto de ebullición del cloro es más bajo que el del bromo. ¿Qué propiedad de los dos elementos es la responsable de esta observación?  
**A** las energías de ionización  
**B** las entalpías de enlace  
**C** las polaridades de enlace  
**D** el número de electrones
- ¿Cuál de las siguientes moléculas es plana?  
**A**  $\text{NCl}_3$     **C**  $\text{C}_3\text{H}_6$   
**B**  $\text{C}_2\text{H}_4$     **D**  $\text{SF}_6$
- Un sólido tiene un punto de fusión elevado, no es conductor de la electricidad en estado sólido pero sí lo es disuelto en agua. ¿Qué tipo de sustancia es el sólido?  
**A** iónica    **C** molecular gigante  
**B** molecular simple    **D** metálica
- Cuando se dibuja la estructura de Lewis del  $\text{HCOOCH}_3$ , ¿cuántos enlaces y cuántos pares solitarios de electrones hay presentes?  
**A** 8 y 4    **C** 5 y 5  
**B** 7 y 5    **D** 7 y 4
- El ángulo entre los dos enlaces carbono-carbono del  $\text{CH}_3\text{CHCF}_2$  es aproximadamente:  
**A**  $180^\circ$     **C**  $109^\circ$   
**B**  $120^\circ$     **D**  $90^\circ$
- Las masas molares del  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{F}$  son similares. ¿Qué orden siguen sus puntos de ebullición?  
**A**  $\text{C}_2\text{H}_6 < \text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{F}$   
**B**  $\text{CH}_3\text{F} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_6$   
**C**  $\text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{F} < \text{C}_2\text{H}_6$   
**D**  $\text{C}_2\text{H}_6 < \text{CH}_3\text{F} < \text{CH}_3\text{OH}$
- ¿Qué fuerzas intermoleculares existen en el hielo seco,  $\text{CO}_2(\text{s})$ ?  
**A** interacciones dipolo-dipolo  
**B** enlaces covalentes  
**C** fuerzas de dispersión de London  
**D** enlaces por enlaces de hidrógeno
- ¿Cuál de las moléculas siguientes cabría esperar que fuera lineal?  
**A**  $\text{H}_2\text{O}_2$     **C**  $\text{SO}_3$   
**B**  $\text{NO}_2$     **D**  $\text{CO}_2$



20 ¿Cuál de los compuestos  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  y  $\text{HCl}$  tiene el punto de ebullición más elevado?

- A  $\text{H}_2\text{O}$                       C  $\text{H}_2\text{Se}$   
B  $\text{H}_2\text{S}$                       D  $\text{HCl}$

21 ¿Cuál de las afirmaciones siguientes sobre el carbono-60 ( $\text{C}_{60}$ ) es incorrecta?

- A Es una sustancia molecular gigante.  
B Es un polvo blando.  
C La superficie de sus moléculas está constituida por anillos de cinco y seis átomos de carbono.  
D La atracción de las fuerzas de dispersión de London mantiene a las moléculas en una red.

22 Dados los valores siguientes de la electronegatividad:

H: 2,2              N: 3,0              O: 3,4              F: 4,0

¿Cuál de estos enlaces tiene la mayor polaridad?

- A O-H en  $\text{H}_2\text{O}$                       C N-O en  $\text{NO}_2$   
B N-F en  $\text{NF}_3$                       D N-H en  $\text{NH}_3$

23 ¿Cuál de las siguientes especies tiene una geometría piramidal triangular?

- A  $\text{BCl}_3$                       C  $\text{H}_2\text{Se}$   
B  $\text{NCl}_3$                       D  $\text{C}_2\text{H}_2$

24 Según la IUPAC, ¿cuál de las siguientes interacciones se incluye en el término fuerzas de van der Waals?

- I Las fuerzas de dispersión de London  
II Las fuerzas dipolo-dipolo (fuerzas entre dipolos permanentes)  
III Las fuerzas dipolo-dipolo inducido

- A I, II y III                      C solo I y III  
B solo II y III                      D solo I y II

25 ¿Cuál de estas sustancias es dura, tiene un punto de fusión elevado y no conduce la electricidad en ningún estado físico?

- A óxido de silicio(IV)                      C cobalto  
B cloruro de magnesio                      D fluoruro de plomo(II)

26 ¿Qué afirmaciones sobre la estructura y el enlace del dióxido de silicio son correctas?

	Estructura	Enlace
A	El dióxido de silicio forma una red covalente gigante	Cada átomo de oxígeno está unido a dos átomos de silicio mediante enlace covalente
B	Las moléculas de dióxido de silicio tienen forma de V o están curvadas	Cada átomo de silicio está unido a dos átomos de oxígeno mediante enlace covalente
C	Las moléculas de dióxido de silicio son lineales	Entre los átomos de silicio y de oxígeno existe un doble enlace covalente
D	El dióxido de silicio forma una red covalente gigante	Cada átomo de oxígeno está unido a cuatro átomos de silicio mediante enlace covalente

Prueba 1 Nivel superior, mayo 2013, P10

27 ¿Cuál de las especies siguientes no muestra resonancia?

- A ion hidroxilo,  $\text{OH}^-$                       C ion nitrato,  $\text{NO}_3^-$   
B benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$                       D ozono,  $\text{O}_3$

28 ¿Cuál de los compuestos siguientes contiene tanto enlaces covalentes como iónicos?

- A carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
B fluoruro de magnesio,  $\text{MgF}_2$   
C diclorometano,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
D ácido propanoico,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

## Prueba 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

1 Describe la variación en los puntos de fusión y en las conductividades eléctricas de los elementos desde el sodio al argón y explícalas en función de sus estructuras y su tipo de enlace. [6]

2 a Dibuja estructuras de puntos electrónicos para el  $\text{N}_2$  y el  $\text{F}_2$  y explica por qué el  $\text{F}_2$  es mucho más reactivo que el  $\text{N}_2$ . [3]

b Compara la polaridad de los enlaces N-F y C-F. Las moléculas  $\text{NF}_3$  y  $\text{CF}_4$  ¿son polares o no polares? Razona todas las respuestas. [5]

Prueba 2 Nivel medio, mayo 1999, P5

3 Explica (a nivel molecular) por qué el etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) es soluble en agua mientras que el colesterol ( $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$ ) y el etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) no lo son. [4]

Prueba 2 Nivel medio, mayo 2001, P6

4 Los elementos potasio y flúor y el compuesto fluoruro de potasio se pueden utilizar para mostrar la conexión entre enlace, estructura y propiedades físicas.

a Describe el tipo de enlace del metal potasio y explica por qué el potasio es un buen conductor de la electricidad. [4]

b Dibuja la estructura de Lewis para el flúor. Nombra y describe el enlace en el interior de las moléculas de flúor líquido y entre estas moléculas. [4]

c Escribe las estructuras electrónicas del potasio y del flúor y describe cómo se combinan los átomos para formar el fluoruro de potasio. [4]

d Explica por qué el fluoruro de potasio no es conductor de la electricidad hasta que se calienta por encima de su punto de fusión. [1]

5 a El trifluoruro de boro,  $\text{BF}_3$ , y el fluoruro de aluminio,  $\text{AlF}_3$ , difieren marcadamente en sus propiedades físicas.

Compuesto	Punto de fusión/ °C
$\text{BF}_3$	-144
$\text{AlF}_3$	1291

Deduce el tipo de enlace presente en cada uno de estos compuestos y dibuja diagramas «de puntos y cruces» para ilustrar este enlace. [6]

b El trifluoruro de boro forma un compuesto con el amoníaco. La reacción tiene lugar en fase gaseosa.  
i Describe el tipo de enlace covalente que se forma durante esta reacción. [2]  
ii Dibuja el diagrama de Lewis y la fórmula estructural para el compuesto (aducto) formado durante esta reacción. [2]



## IDEAS FUNDAMENTALES

- Las variaciones de entalpía de las reacciones químicas se pueden calcular a partir de su efecto en la temperatura de su entorno.
- En las transformaciones químicas la energía no se crea ni se destruye (primera ley de la termodinámica).
- La energía se absorbe cuando se rompen los enlaces y se libera cuando se forman.

## 5.1 Medición de las variaciones energéticas

*Las variaciones de entalpía de las reacciones químicas se pueden calcular a partir de su efecto en la temperatura de su entorno*

## ■ Calor

Si tocamos una superficie caliente, la energía térmica entra en nuestra mano porque la superficie está más caliente que la mano; pero si tocamos un trozo de hielo, la energía térmica pasa de la mano al hielo que está más frío. El sentido que sigue la transferencia espontánea de energía siempre es desde la sustancia más caliente a la más fría. La energía térmica que se transfiere de un objeto a otro debido a la diferencia de temperatura que existe entre ambos se denomina calor. El término «calor» se emplea principalmente para describir un proceso más que para designar el nombre de una forma de energía. Decimos que se transfiere calor entre un sistema y su entorno si la transferencia de energía se produce como resultado de una diferencia de temperatura entre ambos.

Cuando el calor fluye de un objeto a otro, decimos que están en contacto térmico. Durante el contacto térmico, el calor fluye del objeto más caliente al objeto más frío hasta que se igualan sus temperaturas. A este estado se le conoce como equilibrio térmico y las velocidades de flujo de calor entre los dos cuerpos son las mismas. El calor nunca puede fluir por sí solo de un objeto más frío a otro más caliente, ya que sería un proceso contrario a las leyes de la termodinámica.

Los físicos usan el concepto de energía interna, que es la suma de todos los tipos de energías que hay en el interior de una sustancia, incluida la energía potencial que generan las fuerzas que existen entre las moléculas. Una sustancia no contiene calor, pero sí energía interna.

## ■ Temperatura

Los tres estados de la materia (sólidos, líquidos y gases) están formados por átomos, iones o moléculas. Estas partículas vibran en los sólidos y los líquidos, y se desplazan en los gases (movimiento de traslación). Como consecuencia de estos movimientos aleatorios, las partículas que forman la materia tienen energía cinética a cualquier temperatura superior al cero absoluto (0 K o  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). La energía cinética media de estas partículas individuales genera lo que percibimos a través de los sentidos como calor. Cuando una sustancia se calienta es porque ha aumentado la energía cinética media de sus partículas.

La energía cinética aleatoria de las partículas que forman la materia se puede aumentar de distintas maneras. Algunos ejemplos son la absorción de la energía solar por parte del agua del mar, golpear de forma repetida una pieza de metal, inflar la cámara de una rueda de bicicleta, o simplemente usar una llama.

La temperatura está directamente relacionada con el movimiento aleatorio de las partículas que forman las sustancias a temperaturas superiores al cero absoluto. En el caso de un gas ideal, la temperatura absoluta (en kelvin) es directamente proporcional a la energía cinética media del movimiento de traslación (de un sitio a otro). En los líquidos y los sólidos hay también una relación similar, por lo que la sensación que percibimos cuando tocamos una superficie caliente es la energía cinética que transfieren las moléculas de esa superficie a nuestros dedos, más fríos.

Debemos tener en cuenta que la temperatura no es una medida de la energía cinética total de todas las moléculas de una sustancia. Hay el doble de energía cinética molecular (en julios) en  $2\text{ dm}^3$  de agua hirviendo que en  $1\text{ dm}^3$  de agua hirviendo a la misma temperatura. Sin embargo, las temperaturas de estas dos cantidades de decímetros cúbicos (litros) de agua son iguales porque la energía molecular cinética media es la misma.





## La escala Fahrenheit

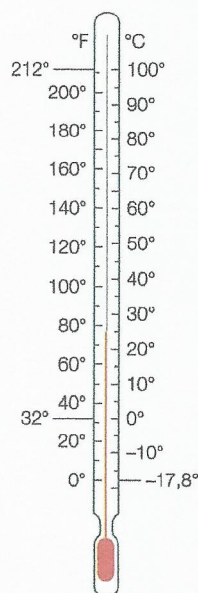
La temperatura es la magnitud física que nos indica el calor que tiene una muestra de una sustancia.

La temperatura se expresa mediante un número que se corresponde con una marca de una escala elegida.

Las escalas Celsius y Fahrenheit se basan en las propiedades físicas del agua, pero la escala absoluta o termodinámica de la temperatura no se basa en las propiedades físicas de ninguna sustancia. La unidad de temperatura del SI es el kelvin y se basa en el cero absoluto (aproximadamente  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), que es la temperatura a la que las partículas de una sustancia no tienen energía cinética aleatoria. Los intervalos de temperatura expresados en kelvin y en grados Celsius tienen el mismo valor en ambas escalas, por lo que una variación de 1 K equivale a una variación de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Casi toda la materia se expande cuando aumenta su temperatura y se contrae cuando disminuye. Un termómetro de mercurio o alcohol mide la temperatura mostrando las expansiones y contracciones del líquido contenido en un tubo sellado de vidrio con una escala calibrada.

La escala de temperatura Fahrenheit (Figura 5.1) se usa normalmente en Estados Unidos. El número 32 indica la temperatura a la que se congela el agua y el número 212 la temperatura a la que hierve. Esta escala no forma parte del sistema métrico y debe su nombre al físico alemán Gabriel Fahrenheit (1686-1736).



**Figura 5.1**  
Escalas Fahrenheit  
y Celsius en un  
termómetro

1 Averigua cómo convertir temperaturas entre las escalas Fahrenheit y Celsius.

## Conservación de la energía

La energía se conserva durante las reacciones químicas. La cantidad de energía que hay en el Universo cuando finaliza una reacción química es la misma que cuando se inicia la reacción. A este principio se le conoce como ley de conservación de la energía e implica que la cantidad de energía que hay en el Universo se mantiene constante y que la energía ni se crea ni se destruye. La energía se puede convertir de una forma a otra, de energía potencial o química a energía interna o térmica, pero la energía total del Universo se mantiene fija.

2 Busca información sobre las máquinas de movimiento perpetuo.

### Naturaleza de la ciencia

## Principio fundamental - la conservación de la energía es un principio fundamental de la ciencia

La ley de conservación de la energía afirma que la energía no se crea ni se destruye, simplemente se transforma de una forma en otra. Por lo tanto, siempre que desaparece una forma de energía, aparece una cantidad de energía igual en alguna otra forma. Si consideramos el Universo, hay una cantidad que no varía: la energía.

La ley de conservación de la energía también se representa en la primera ley de la termodinámica, el estudio de las variaciones de energía durante las reacciones químicas y los cambios físicos. La primera ley de la termodinámica incluye el principio de que la cantidad de energía en un sistema aislado es constante: cuando una forma de energía desaparece, se produce una cantidad igual de energía en otra forma.

Actualmente sabemos que se puede generar energía mediante la pérdida de masa durante una reacción nuclear. La relación entre la energía y la masa queda determinada por la ecuación de equivalencia de la masa y la energía de Einstein,  $E = mc^2$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz. La ley modificada, por lo tanto, afirma que la masa y la energía totales de un sistema aislado se mantienen constantes.

## Reacciones exotérmicas y endotérmicas

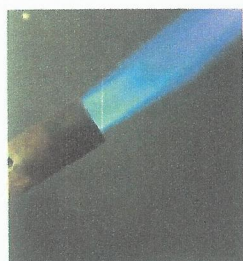
### Variaciones de entalpía

Las reacciones químicas implican una transferencia de energía. Las sustancias químicas contienen energía química, una forma de energía potencial. Muchas reacciones químicas conllevan una transferencia de energía química en calor.



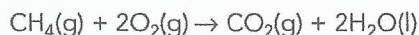


■ **Figura 5.2**  
Quema de una bengala de magnesio (una reacción exotérmica)



■ **Figura 5.3**  
Quema de camping gas (butano comprimido)

Por ejemplo, cuando el metano (el componente principal del gas natural) se quema en presencia de exceso de oxígeno, la energía química se transfiere al entorno en forma de calor. Los productos de esta reacción de **combustión** son el agua y el dióxido de carbono:



La mayoría de las reacciones químicas liberan energía térmica a sus entornos (Figuras 5.2 y 5.3). Este tipo de reacciones se conocen como **reacciones exotérmicas**. Hay algunas reacciones químicas que absorben energía térmica de sus entornos y en este caso se denominan **reacciones endotérmicas**. Un ejemplo de reacción endotérmica es la descomposición térmica del carbonato de calcio para formar óxido de calcio y dióxido de carbono:

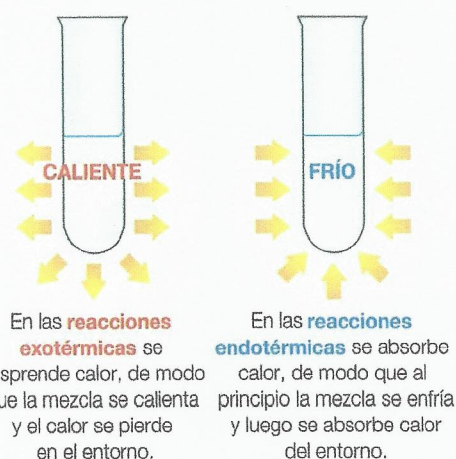


Cuando una reacción exotérmica transfiere energía térmica al entorno, los reactivos químicos pierden energía potencial. Los productos tienen menos energía potencial que los reactivos. Esta energía potencial almacenada en los enlaces químicos recibe el nombre de **entalpía** y se le asigna el símbolo  $H$ . La transferencia de energía térmica que tiene lugar (a presión constante) durante una reacción química a partir de la mezcla de reacción (conocida como el **sistema**) al entorno se denomina variación de entalpía,  $\Delta H$ , donde la letra griega delta significa «variación en».

Los signos negativo y positivo de las variaciones de entalpía *no* representan energía «positiva» y «negativa», sino que indican el sentido del flujo de energía térmica (Figura 5.4). Las variaciones de entalpía se miden normalmente en unidades de kilojulios por mol ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ). El valor de la variación de entalpía de una reacción concreta varía con las condiciones, especialmente la concentración de los productos químicos.

Por lo tanto, las variaciones de entalpía normales,  $\Delta H^\circ$ , se miden en condiciones normales:

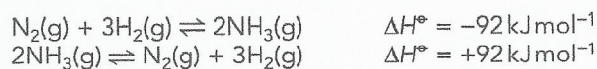
- una presión de 1 atmósfera o 100 kPa
- una temperatura de 25 °C (298 K) (aunque en teoría se puede usar cualquier temperatura)
- concentraciones de 1  $\text{mol dm}^{-3}$
- Si interviene el carbono, se asume que es en forma de grafito (a menos que se especifique que se trata de diamante).



■ **Figura 5.4** Los sentidos del flujo de calor durante las reacciones exotérmicas y endotérmicas

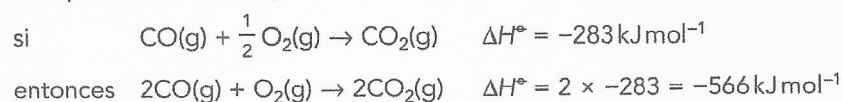
## Otras consideraciones sobre las variaciones de entalpía

En una reacción reversible (Capítulo 7), si la reacción directa es exotérmica, la reacción inversa es endotérmica, por ejemplo:



Del mismo modo, si la reacción directa es endotérmica, la reacción inversa es exotérmica.

La variación de entalpía depende de las cantidades de reactivos que se usen. Si los coeficientes de la ecuación termoquímica se multiplican o dividen por un mismo factor, el valor de la variación de entalpía se modifica según ese factor común. Por ejemplo:



Las ecuaciones termoquímicas se manipulan con frecuencia atendiendo a estas reglas a la hora de resolver problemas con la ley de Hess.

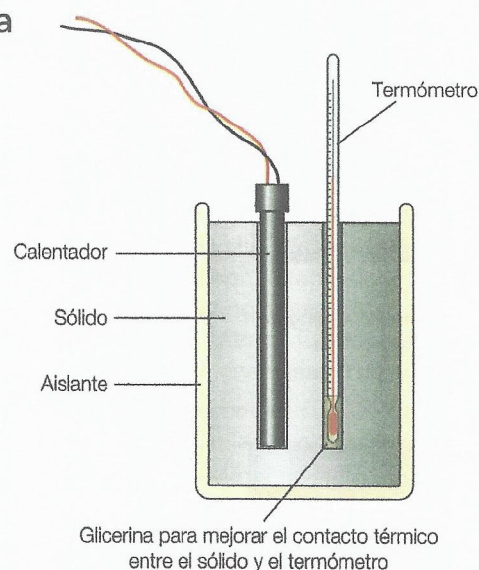


## ■ Cálculo de las variaciones de entalpía

### Capacidad calorífica específica

Cuando una sustancia se calienta, su temperatura se incrementa y el valor de este incremento depende de la capacidad calorífica de la sustancia. La capacidad calorífica de una sustancia es la cantidad de energía térmica que se necesita para aumentar su temperatura un grado Celsius o un kelvin. Esta magnitud se mide en julios por grado Celsius ( $\text{J } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) o en julios por kelvin ( $\text{J K}^{-1}$ ).

La capacidad calorífica específica (Figura 5.5) es la cantidad de calor que se necesita para aumentar la temperatura de una unidad de masa de una sustancia un grado Celsius o un kelvin. Las unidades de la capacidad calorífica específica,  $c$ , son los julios por gramo y por grado Celsius ( $\text{J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Cuanto menor es la capacidad calorífica de una sustancia, mayor es el aumento de temperatura que experimenta para la misma cantidad de calor absorbido:



■ **Figura 5.5** Cálculo de la capacidad calorífica específica de un sólido

energía térmica ( $q$ ) = masa del objeto ( $m$ )  $\times$  capacidad calorífica específica ( $c$ )  $\times$  aumento de temperatura ( $\Delta T$ )

es decir  $q = mc\Delta T$

### Ejemplos resueltos

Calcula la capacidad calorífica de 80,0 gramos de agua sabiendo que la capacidad calorífica específica del agua es  $4,18 \text{ J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$ .

$$\text{Capacidad calorífica} = 80,0 \text{ g} \times 4,18 \text{ J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1} = 334,4 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$$

¿Cuánta energía calorífica necesitamos para aumentar la temperatura de 20 gramos de níquel (capacidad calorífica específica de  $440 \text{ J kg}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$ ) de  $50 ^\circ\text{C}$  a  $70 ^\circ\text{C}$ ?

$$q = mc\Delta T$$

$$q = 0,02 \text{ kg} \times 440 \text{ J kg}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1} \times 20 ^\circ\text{C} = 176 \text{ J}$$



### Uso de $q = mc\Delta T$ para calcular el efecto calorífico cuando se modifica la temperatura de una sustancia pura

Una pieza de hierro puro de 10,0 g experimenta una variación de temperatura de  $25 ^\circ\text{C}$  a  $500 ^\circ\text{C}$ . La capacidad calorífica específica del hierro es  $0,45 \text{ J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$ . Calcula la cantidad de energía térmica en julios que se necesita para conseguir esta variación.

$$q = 10,0 \text{ g} \times 0,45 \text{ J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1} \times 475 ^\circ\text{C} = 2137,5 \text{ J}$$

Calcula la masa de oro (capacidad calorífica específica de  $0,13 \text{ J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$ ) que se puede calentar con la misma diferencia de temperatura cuando se administra la misma cantidad de energía térmica.

$$m = \frac{q}{c \Delta T}$$

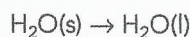
$$m = \frac{2137,5 \text{ J}}{0,13 \text{ J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1} \times 475 ^\circ\text{C}} = 34,61 \text{ g}$$





## ■ Evaluación de los resultados de un experimento calorimétrico realizado en el laboratorio para determinar una variación de entalpía

La cantidad de energía térmica (calor) necesaria para convertir un sólido en un líquido a temperatura y presión constantes depende de la cantidad de sustancia presente. No obstante, la cantidad de calor necesaria para fundir una cantidad específica, conocida como calor de fusión, es siempre la misma. Normalmente resulta útil referirse a la cantidad de calor que se necesita por gramo o por mol de sustancia (calor de fusión molar). El calor de fusión molar es, por lo tanto, la energía que se necesita para que un mol de un sólido se transforme en líquido en el punto de fusión y es específico de cada sustancia. La energía térmica que interviene en las reacciones se indica en las ecuaciones de la forma siguiente:



Si colocamos una gran cantidad de hielo en un calorímetro (vaso de poliestireno) con una cantidad conocida de agua caliente y dejamos transcurrir el tiempo necesario, el hielo se derrite hasta que la temperatura de la mezcla hielo-agua alcanza el punto de fusión del hielo, aproximadamente 0 °C. En ese momento, se retira el exceso de hielo. El volumen del hielo derretido y del agua que hay en el vaso se usará junto con los datos de las temperaturas del calorímetro para calcular el calor de fusión molar del hielo. La densidad del agua (1,00 g cm<sup>-3</sup>) la usaremos para convertir el volumen en masa cuando lo necesitemos.

### Ejemplo de cálculo (sin errores aleatorios ni incertidumbres, para simplificar el cálculo)

#### Resultados del experimento

Volumen de agua caliente = 90,4 cm<sup>3</sup>

Temperatura mínima final (agua y hielo) = 0,70 °C

Temperatura del agua caliente = 53,6 °C

Volumen (agua caliente y hielo derretido) = 151,9 cm<sup>3</sup>

#### Pasos para calcular la variación de entalpía

- 1 Calcular la variación de temperatura del agua caliente inicial que hay en el calorímetro.

El agua se enfría de 53,6 °C a 0,7 °C.

$$\Delta T = 53,6^\circ\text{C} - 0,70^\circ\text{C} = 52,9^\circ\text{C} \approx 53^\circ\text{C}$$

- 2 Calcular el calor que ha perdido el agua ( $q_w$ ) en julios.

Como la densidad del agua es 1,00 g cm<sup>-3</sup>, la masa de 90,4 cm<sup>3</sup> de agua caliente equivale a 90,4 g.

$$q_w = mc\Delta T = (90,4 \text{ g}) \times (4,18 \text{ J g}^{-1}^\circ\text{C}^{-1}) \times (53^\circ\text{C}) = 20027 \text{ J}$$

- 3 Calcular el calor que se utiliza para fundir el hielo ( $q_i$ ). Debemos asumir que todo el calor que pierde el agua se emplea para fundir el hielo.

Por lo tanto,  $q_i = q_w = 20027 \text{ J}$

- 4 Calcular el volumen de agua que se genera a partir del hielo fundido. La diferencia entre el volumen final y el volumen inicial se debe al hielo que se ha fundido.

$$V_i = 151,9 \text{ cm}^3 - 90,4 \text{ cm}^3 = 61,5 \text{ cm}^3$$

- 5 Calcular la masa del hielo fundido. El hielo fundido ahora es agua líquida, por lo que debemos usar el volumen que ya hemos calculado. Con una densidad de 1,00 g cm<sup>-3</sup>, 61,5 cm<sup>3</sup> de agua equivalen a una masa de 61,5 g.

- 6 Calcular la cantidad (mol) de hielo fundido. Debemos usar la masa molar para realizar la conversión. La fórmula del hielo es H<sub>2</sub>O.

$$\frac{61,5 \text{ g}}{1} \times \frac{1 \text{ mol de hielo}}{18,02 \text{ g}} = 3,41 \text{ mol}$$

- 7 Calcular la entalpía de fusión.

$$\text{Entalpía de fusión} = \frac{\text{calor para derretir hielo}}{\text{cantidad de hielo}} = \frac{q_i}{\text{moles}} = \frac{20027 \text{ J}}{3,41 \text{ mol}} = 5873 \text{ J mol}^{-1}$$



El valor de referencia de la entalpía de fusión del hielo es  $5660 \text{ J mol}^{-1}$ .

Una evaluación de este experimento incluiría el cálculo del porcentaje de error y la comparación con el porcentaje de error total debido a todas las mediciones. Se deberían identificar y analizar los errores sistemáticos que probablemente se han cometido y sugerir los métodos para reducir tanto estos errores como los aleatorios. De igual modo, se deberían analizar las hipótesis y limitaciones.

## ■ Medición de las variaciones de entalpía

Las variaciones de entalpía se miden normalmente mediante su efecto sobre un volumen de agua conocido y contenido en un recipiente denominado calorímetro. Se puede llevar a cabo una reacción química en la que intervienen cantidades conocidas de productos químicos disueltos en el agua y medir el aumento o la disminución de la temperatura. También se puede originar una reacción de combustión y registrar el aumento de temperatura de la cubeta de agua.

El calor generado o absorbido se puede calcular a partir de la expresión siguiente:

$$\text{efecto calorífico} = \frac{\text{masa total de agua}}{\text{o disolución}} \times \frac{\text{capacidad calorífica}}{\text{específica del agua}} \times \text{variación de temperatura}$$

Con símbolos:

$$q (\text{J}) = m (\text{g}) \times c (\text{J g}^{-1} \text{°C}^{-1}) \times \Delta T (\text{°C})$$

Los cálculos del calor transferido al agua se basan en estas hipótesis:

- Asumimos que la reacción se produce con la suficiente rapidez como para que se alcance la temperatura máxima antes de que la mezcla de reacción comience a enfriarse a la temperatura ambiente. Esto sucede si la siguiente condición se cumple en su totalidad.
- No hay transferencia de calor entre la disolución, el termómetro, el aire del entorno y el calorímetro.

(En la práctica, ninguna de estas condiciones se llega a cumplir totalmente, pero se hace un seguimiento de la velocidad de transferencia térmica hacia el interior o el exterior del calorímetro y se extrapola al momento en el que comenzó la reacción.)

- La disolución está suficientemente diluida como para que su densidad y su capacidad calorífica específica puedan igualarse a las del agua, es decir,  $1 \text{ g cm}^{-3}$  y  $4,18 \text{ J g}^{-1} \text{°C}^{-1}$ .

El efecto calorífico calculado es el correspondiente a la cantidad específica de los productos químicos que intervienen en la reacción. Suele ser inferior a un mol, por lo que si se utiliza una simple regla de tres o se «escala» este valor, se obtiene el intercambio de calor para todas las cantidades de los productos químicos que se muestran en la ecuación química.

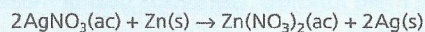
### Ejemplo resuelto

Se colocan  $50,00 \text{ cm}^3$  de una solución de nitrato de plata de  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$  en un calorímetro y se añaden  $0,200 \text{ g}$  de cinc en polvo. La temperatura de la solución aumenta  $4,3 \text{ °C}$ . Deduce qué reactivo está en exceso y calcula a continuación la variación de entalpía de la reacción (por mol de cinc que reacciona). Asumimos que la densidad de la disolución es  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$  y la capacidad calorífica específica de la disolución es  $4,18 \text{ J g}^{-1} \text{°C}^{-1}$ . Debemos ignorar la capacidad calorífica de los metales y los iones disueltos.

$$q = 50,00 \text{ g} \times 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{°C}^{-1} \times 4,3 \text{ °C} = 898,7 \text{ J}$$

$$\text{Cantidad de nitrato de plata} = \frac{50,0}{1000} \text{ dm}^3 \times 0,100 \text{ mol dm}^{-3} = 0,00500 \text{ mol}$$

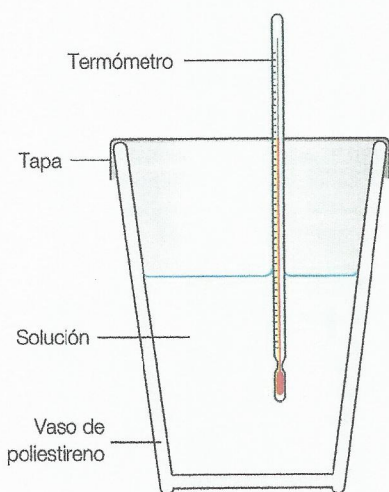
$$\text{Cantidad de cinc} = \frac{0,200 \text{ g}}{65,37 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0031 \text{ mol}$$



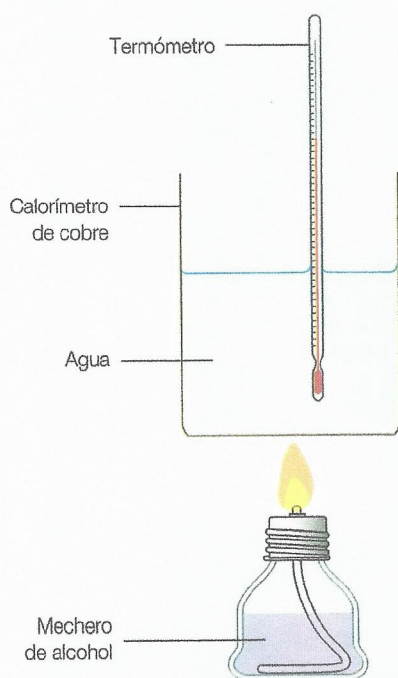
El cinc es el reactivo en exceso (Capítulo 1) y, por lo tanto, la variación de temperatura y la variación de entalpía vienen determinadas por el reactivo limitante, el nitrato de plata. De este modo:

$$\Delta H = \frac{-0,8987 \text{ kJ}}{0,00500 \text{ mol}} = -180 \text{ kJ mol}^{-1}$$





■ **Figura 5.6** Un calorímetro sencillo: vaso de poliestireno, tapa y termómetro



■ **Figura 5.7** Aparato sencillo que se usa para medir las variaciones de entalpía de combustión de los líquidos

Las variaciones de entalpía de las reacciones en disolución se pueden medir fácilmente con un sencillo aparato como el que se muestra en la Figura 5.6. Podemos colocar sobre el mismo una tapa para minimizar la transferencia de calor. Los calorímetros que incluyen un termo o un matraz de vacío permiten mediciones más precisas.

## Problemas del calorímetro

Existen tres problemas asociados al uso de los calorímetros:

- La reacción deseada no se lleva a cabo (en su totalidad), lo que resulta relevante cuando tienen lugar combustiones incompletas en las entalpías de combustión.
- La pérdida de calor hacia el entorno (reacciones exotérmicas) y la absorción de calor del entorno (reacciones endotérmicas). Este flujo térmico no deseado se puede reducir con un revestimiento ignífugo para asegurarnos de que está bien aislado.
- El uso de una capacidad calorífica incorrecta en el cálculo del intercambio térmico. Si se usa un recipiente de cobre como calorímetro (Figura 5.7) durante un estudio de intercambio de entalpía de combustión, a la hora de realizar los cálculos se debe tener en cuenta su capacidad calorífica específica. Por ejemplo:  

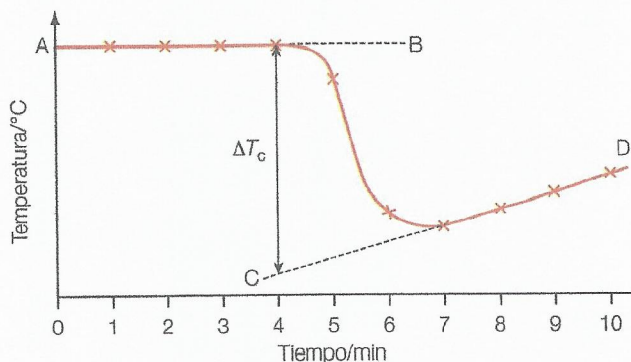
$$\text{calor transferido} = \text{masa de agua} \times \text{capacidad calorífica específica del agua} \times \text{variación de temperatura} + \text{masa del cobre} \times \text{capacidad calorífica específica del cobre} \times \text{variación de temperatura}$$

## Correcciones de la temperatura

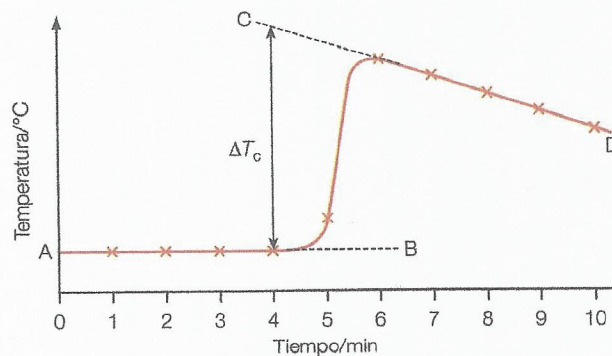
Se pueden obtener resultados exactos usando calorímetros sencillos (por ejemplo, un vaso de poliestireno con tapa) para las reacciones rápidas, como las neutralizaciones o precipitaciones. Sin embargo, para las reacciones más lentas, como es el caso de la sustitución de un ion metálico, los resultados son menos exactos con el mismo aparato. Esto se debe a la pérdida de calor hacia el entorno, que aumenta si la reacción es lenta porque el calor se pierde durante un periodo de tiempo mayor. En consecuencia, el aumento de temperatura que se observa en el calorímetro no es tan elevado como debería ser. Sin embargo, se puede hacer una estimación representando una gráfica temperatura-tiempo (o curva de enfriamiento) siguiendo el método que se describe a continuación.

Se coloca un reactivo en el vaso de poliestireno y se registra su temperatura a intervalos de 1 minuto (por ejemplo) durante 4 minutos (por ejemplo) removiendo continuamente. En un momento preciso, a 4,5 minutos del inicio (por ejemplo), se añade el segundo reactivo sin dejar de remover la disolución, y se mide la temperatura hasta que se alcanza el valor máximo. Cuando la mezcla de la reacción comienza a enfriarse, seguimos registrando la temperatura y removiendo durante al menos 5 minutos. A continuación, se representa una gráfica temperatura-tiempo. Se pueden usar registradores de datos para registrar los cambios de temperatura de las disoluciones.

Las líneas se extrapolan al momento de la mezcla para determinar la variación de temperatura que se habría producido si la mezcla de los reactivos fuese instantánea y no hubiera pérdida térmica hacia el entorno. En las siguientes figuras se han representado dos gráficas, una de una reacción exotérmica (Figura 5.8) y otra de una reacción endotérmica (Figura 5.9).



■ **Figura 5.8** Curva de corrección de temperatura para una reacción exotérmica



■ **Figura 5.9** Curva de corrección de temperatura para una reacción endotérmica



### Enlace con la teoría del conocimiento

*¿Qué criterios adoptamos a la hora de juzgar las discrepancias entre los valores experimentales y los teóricos?*

Es importante saber distinguir entre un valor teórico y un valor de referencia: las discrepancias que existen entre un valor determinado experimentalmente y un valor de referencia se deben a errores aleatorios y sistemáticos, pero la discrepancia entre un valor experimental y uno teórico puede ser indicativa de haber asumido hipótesis inapropiadas en el modelo teórico. Por ejemplo, en las entalpías reticulares normalmente se asume un modelo puramente iónico y, por lo tanto, una discrepancia con el experimento puede indicar un carácter covalente de los enlaces.

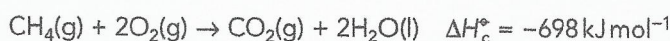
*¿Qué formas de conocimiento usamos cuando valoramos las limitaciones experimentales y las hipótesis teóricas?*

En este caso son realmente determinantes la percepción sensorial, la lógica y las emociones. En ocasiones la lógica y las emociones pueden entrar en conflicto. Algunos ejemplos clásicos de la influencia de las emociones son la fusión fría y el caso de los neutrinos «más rápidos que la luz» mencionados previamente. El hecho de precipitarse a publicar un artículo científico con un resultado que se contrapone a una teoría predominante debidamente probada es una respuesta emocional, puesto que es preferible asegurarse de que se han tenido en cuenta todas las variables antes de hacer públicos los resultados.

## ■ Variación de la entalpía de combustión

La variación de entalpía estándar de combustión de una sustancia es la energía térmica que se libera cuando se quema completamente un mol de una sustancia pura en exceso de oxígeno y en condiciones normales.

Un ejemplo de variación de entalpía de combustión es la combustión del metano. La reacción se puede representar con la ecuación termoquímica siguiente:



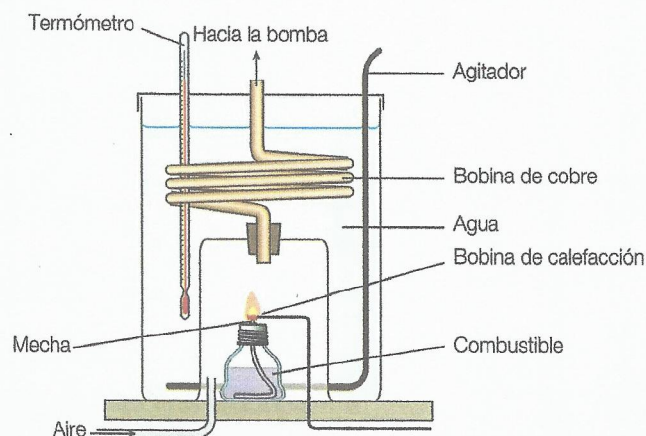
Las variaciones de entalpía de combustión son siempre negativas, ya que durante los procesos de combustión se libera calor.

## Medición de las variaciones de la entalpía de combustión de los combustibles

Las variaciones de entalpía para la combustión de líquidos se pueden medir en un calorímetro de combustión de llama (Figura 5.10). La investigación se lleva a cabo del modo siguiente:

- 1 Colocamos un volumen conocido (y por lo tanto una masa de agua conocida) en el calorímetro.
- 2 Removemos y registramos la temperatura del agua.
- 3 Anotamos la masa del mechero de alcohol.
- 4 Activamos la bomba para mantener un flujo constante de aire y por tanto del oxígeno que atraviesa la bobina de cobre.
- 5 Usamos la bobina de calefacción accionada eléctricamente para encender la mecha.
- 6 Removemos lentamente el agua durante todo el experimento.
- 7 Dejamos que el mechero de alcohol caliente el agua.
- 8 Registramos la temperatura máxima del agua.
- 9 Volvemos a pesar el mechero de alcohol para calcular la masa de combustible líquido que se ha quemado.

**Figura 5.10**  
Medición de la variación de entalpía de combustión de un combustible líquido con un calorímetro de combustión de llama.





**Ejemplo resuelto**

A continuación se facilitan algunos resultados de ejemplo de la combustión del metanol.

Volumen de agua = 100 cm<sup>3</sup>

Aumento de temperatura = 34,5 °C

Masa de metanol quemado = 0,75 g

Capacidad calorífica específica del agua = 4,18 J g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>

Usa estos resultados para calcular la variación de entalpía molar de combustión. Compara el valor con el valor de referencia.

$$\text{Energía térmica transferida} = 100 \text{ g} \times 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1} \times 34,5 \text{ °C} = 14421 \text{ J}$$

$$\text{Cantidad de metanol quemado} = \frac{0,75 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} = 0,023 \text{ mol}$$

$$\text{Cantidad de energía liberada por mol de metanol} = \frac{14421 \text{ J}}{0,023 \text{ mol}} = 627000 \text{ J mol}^{-1}$$

Por lo tanto, la variación de entalpía de combustión del metanol es -627 kJ mol<sup>-1</sup>.

El valor de referencia experimental para la variación de entalpía normal de combustión del metanol es -726 kJ mol<sup>-1</sup>. El error absoluto es (726 - 627), es decir, 99 kJ mol<sup>-1</sup>. El porcentaje de error es (726 - 627)/726 × 100, es decir, del 14 % (Capítulo 11).

El error se debe a una enorme pérdida de calor que tiene lugar durante el uso del calorímetro de combustión de llama. Las pérdidas de calor en el aire del entorno son relativamente grandes, a pesar del uso de pantallas térmicas. Del mismo modo, la energía térmica de la llama calienta el propio material del calorímetro, además del agua. Se puede realizar una corrección en las pérdidas de calor en el calorímetro si se conoce la capacidad calorífica específica del cobre o si el aparato se estandariza usando una sustancia con una variación de entalpía de combustión conocida.

## Aplicación: Determinación del contenido energético de los alimentos y los combustibles con una bomba calorimétrica

Los valores experimentales de referencia para las variaciones de la entalpía normal de combustión se obtienen usando una bomba calorimétrica, más precisa. Se pueden obtener tanto para combustibles como para el contenido energético de los alimentos deshidratados.

La técnica implica la combustión de una masa conocida de alimento deshidratado en presencia de exceso de oxígeno y el registro de la variación de temperatura del agua. Este aparato ofrece unas lecturas precisas porque se minimizan las pérdidas de calor en el entorno. En sentido estricto, una bomba calorimétrica mide las variaciones de energía interna y estas se pueden convertir en entalpías.

Una muestra de pan deshidratado con una masa de 1,48 g se ha quemado completamente (en una bomba calorimétrica) y se ha registrado un aumento de 71 °C en la temperatura de 100 g de agua. La cantidad de calor transferida,  $q$ , viene dada por la siguiente expresión:

$$q = mc\Delta T; q = 100 \text{ g} \times 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1} \times 71 \text{ °C} = 29678 \text{ J}$$

Por lo que el contenido energético del pan deshidratado es 29678 J/1,48 g = 20052 J g<sup>-1</sup>.

### Perspectivas adicionales

## Los valores energéticos de los alimentos

Aunque las células de nuestro organismo no queman los alimentos digeridos (nutrientes) del mismo modo que se queman los combustibles de origen fósil, el resultado es el mismo. En el proceso se requiere oxígeno molecular y la energía que se obtiene de los compuestos es similar a la que se obtendría si se quemaran en un calorímetro. Cuando las células de nuestro organismo respiran («queman») glucosa se produce una serie de fases controladas por enzimas, cada una de ellas catalizada por una enzima. La variación de entalpía de combustión es su valor energético y por razones de comparativa, los valores normalmente se ofrecen por cada 100 g de alimento deshidratado. En la Tabla 5.1 se incluyen los valores promedio de algunos alimentos.



Alimento	Contenido energético (kJ/100 g)
Manzana	200
Leche	270
Patatas	370
Pan blanco	900
Bacon	1470
Queso <i>Cheddar</i>	1700
Mantequilla	3040

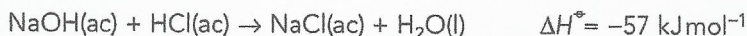
■ **Tabla 5.1** Valores energéticos de ciertos alimentos

Cuando ingerimos alimentos, parte de su contenido energético se pierde a través de las heces en forma de fibra. Si consumimos más energía de la que gastamos, el exceso se almacena en forma de grasa, aunque la mayoría de la energía que consumimos la gastamos. La cantidad exacta que utilizamos depende de la edad, el sexo, la altura, el peso y la cantidad de actividad que realicemos. Para los hombres, esta cifra puede variar entre 9 200 y 12 100 kJ al día, aunque puede ser superior si se realizan trabajos físicos, mientras que para las mujeres varía entre 6 700 y 8 800 kJ al día. Esta energía es necesaria para que se produzcan las transformaciones químicas controladas por enzimas que tienen lugar en el interior de las células de nuestro organismo. Al conjunto de esas reacciones se le denomina metabolismo. Por ejemplo, se necesita energía para metabolizar los alimentos que consumimos y para mantener nuestra temperatura corporal cuando hace frío.

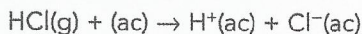
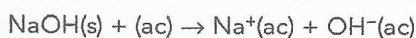
## ■ Variación de entalpía de neutralización

La variación de entalpía estándar de neutralización es la variación de entalpía que tiene lugar cuando un mol de iones de hidrógeno se neutraliza *completamente* por la acción de un álcali en condiciones normales.

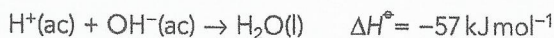
La reacción entre una disolución de hidróxido de sodio y el ácido clorhídrico es un ejemplo de variación de entalpía de neutralización. Esta reacción se puede representar con la ecuación termoquímica siguiente:



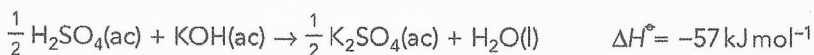
La variación de entalpía de neutralización de un ácido fuerte con un álcali fuerte es casi la misma para todos los ácidos y álcalis fuertes. Esto se debe a que los ácidos y álcalis fuertes experimentan una ionización o disociación completa en el agua:



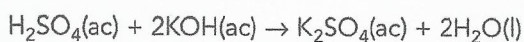
La reacción entre una base fuerte y un ácido fuerte es la combinación de iones de hidrógeno y de hidróxido para formar moléculas de agua. El resto de iones son iones espectadores (no intervienen en la reacción). Esta reacción se puede representar con la ecuación iónica siguiente:



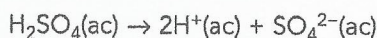
Para el ácido sulfúrico, un ácido diprótico, la ecuación de la entalpía de neutralización es



y no



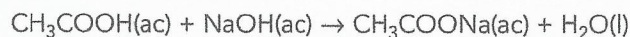
Esto se debe a que durante el proceso de neutralización, cada molécula de ácido sulfúrico libera dos iones de hidrógeno:



No obstante, cuando en las neutralizaciones intervienen un ácido *débil*, una base *débil*, o ambos, la entalpía de neutralización es *inferior* en magnitud a  $-57 \text{ kJ mol}^{-1}$ , es decir, ligeramente menos exotérmica.

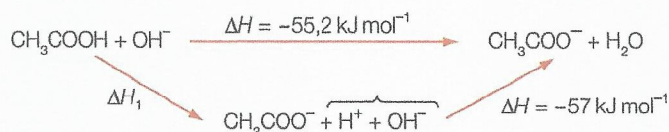


Por ejemplo, la entalpía de neutralización del ácido acético y del hidróxido de sodio es  $-55,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  porque parte de la energía que se libera en la neutralización se utiliza para ionizar o disociar el ácido:

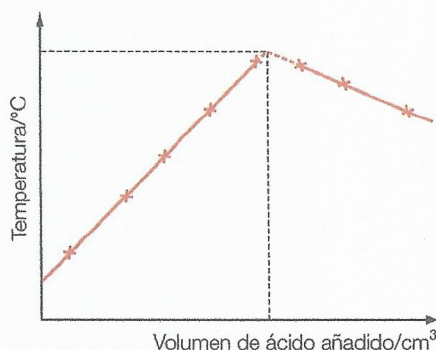


El proceso se puede mostrar en forma de ciclo de nivel de entalpía (Figura 5.11).

**Figura 5.11**  
Ciclo del nivel de entalpía de la neutralización del ácido acético



**Figura 5.12**  
Gráfica de la temperatura respecto al volumen de ácido en un estudio para determinar la variación de entalpía de neutralización de un ácido



Existe un método sencillo para determinar la variación de entalpía de neutralización que consiste en mezclar volúmenes iguales de disoluciones diluidas de un ácido fuerte y una base fuerte de concentraciones conocidas y medir el aumento de temperatura. Un vaso de plástico grueso con tapa resulta ser un calorímetro barato y eficaz.

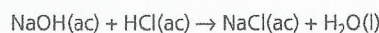
La temperatura máxima se puede deducir de la gráfica (véase la Figura 5.12) si extrapolamos las dos líneas para encontrar el punto en el que intersecan.

### Ejemplo resuelto

Cuando añadimos  $50,00 \text{ cm}^3$  de ácido clorhídrico de  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $50,00 \text{ cm}^3$  de una disolución de hidróxido de sodio de  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , la temperatura aumenta  $6,8^\circ\text{C}$ . Calcula la variación de entalpía de neutralización de esta reacción asumiendo que la densidad de la disolución es  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$  y la capacidad calorífica específica de la disolución es  $4,18 \text{ J g}^{-1}^\circ\text{C}^{-1}$ .

$$q = mc\Delta T$$

$$q = 100 \text{ g} \times 4,18 \text{ J g}^{-1}^\circ\text{C}^{-1} \times 6,8^\circ\text{C} = 2842 \text{ J}$$



$$\text{Cantidad de ácido clorhídrico} = \frac{50,00}{1000} \text{ dm}^3 \times 1,0 \text{ mol dm}^{-3} = 0,050 \text{ mol}$$

$$\text{Cantidad de hidróxido de sodio} = \frac{50,00}{1000} \text{ dm}^3 \times 1,0 \text{ mol dm}^{-3} = 0,050 \text{ mol}$$

$$\text{Variación de entalpía de neutralización} = \frac{-2,842 \text{ kJ}}{0,050 \text{ mol}} = 56,8 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 57 \text{ kJ mol}^{-1}$$

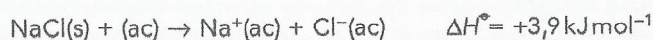
(El resultado se expresa con dos cifras significativas porque  $6,8^\circ\text{C}$  solo tiene dos cifras significativas.)

### Perspectivas adicionales

#### Variación de entalpía de una disolución

La variación de entalpía estándar de una disolución es la variación de entalpía que tiene lugar cuando un mol de una disolución se disuelve en una cantidad en exceso de agua, de manera que aunque se siga añadiendo agua a la disolución ya no se produce ninguna variación térmica.

Como ejemplo, se incluye a continuación la reacción que representa la variación de entalpía de una disolución cuando se disuelve cloruro sódico en agua:





Esta variación de entalpía de la disolución es positiva, lo que significa que la reacción es endotérmica. La reacción tiene lugar porque se produce una variación positiva muy elevada de entropía durante el proceso de disolución (Capítulo 15). Muchos compuestos iónicos tienen entalpías de disolución negativas, lo que significa que las reacciones en las que intervienen son exotérmicas.

### Ejemplo resuelto

Añadimos 0,848 gramos de cloruro de litio anhidro, LiCl, a 36,0 gramos de agua a 25 °C en un vaso de poliestireno que actúa como calorímetro. La temperatura final de la disolución es 29,8 °C. Calcula la variación de entalpía de la disolución para un mol de cloruro de litio.

$$\text{Cantidad de cloruro de litio} = \frac{0,848 \text{ g}}{42,4 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0200 \text{ mol}$$

$$\text{Cantidad de agua} = \frac{36,0 \text{ g}}{18,02 \text{ g mol}^{-1}} = 2,00 \text{ mol}$$

$$\text{Por lo tanto, } \frac{\text{cantidad de LiCl}}{\text{cantidad de H}_2\text{O}} = \frac{1}{100}$$

$$\Delta H = 36,0 \text{ g} \times 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 4,8 ^\circ\text{C} = -0,72 \text{ kJ}$$

Si «aumentamos la escala» del resultado a cantidades molares:

$$\Delta H = -0,72 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ mol}}{0,020 \text{ mol}} = -36 \text{ kJ}$$

Por lo tanto:

$$\text{LiCl(s)} + (\text{ac}) \rightarrow \text{LiCl(ac)} \quad \Delta H_{\text{sol}}^\circ = -36 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (con dos cifras significativas)}$$

## ■ Variación de entalpía de formación

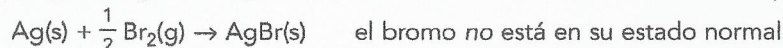
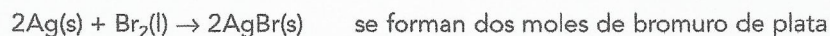
La **variación de entalpía de formación**,  $\Delta H_f^\circ$ , de una sustancia es el efecto térmico (a presión constante) que tiene lugar cuando se crea un mol de la sustancia pura a partir de sus elementos en sus estados normales bajo condiciones termodinámicas normales (298 K y 1 atm de presión).

El **estado normal** es generalmente la forma más estable (desde el punto de vista termodinámico) del elemento puro que existe en condiciones termodinámicas normales. Para el carbono es el grafito y para el fósforo es el fósforo blanco  $\text{P}_4(\text{s})$ . (Sin embargo, el fósforo rojo es más estable que el blanco).

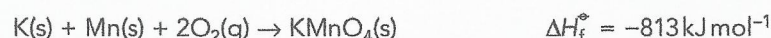
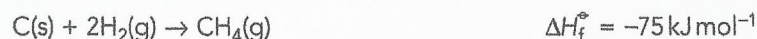
La variación de entalpía de formación del bromuro de plata, AgBr, es la variación de entalpía para la reacción:



Las siguientes ecuaciones ajustadas *no* representan variaciones de entalpía de formación:



Las variaciones de entalpía de formación suelen ser difíciles de medir en la práctica debido a las reacciones secundarias que compiten y a las velocidades lentas de reacción. Por ejemplo, el metano y el manganato de potasio(VII) *no se pueden* preparar a partir de sus elementos mediante las ecuaciones termoquímicas siguientes:



En la página 12 del *Apéndice de datos de Química IB* se incluyen las entalpías de formación de determinados compuestos orgánicos. Debemos tener en cuenta que las variaciones de entalpía de formación de los elementos (en sus estados normales) son cero, debido a que la ecuación termoquímica que representa la formación de un elemento es una reacción *nula*; no tiene lugar ninguna



reacción durante su formación. Por ejemplo, podemos representar así la variación de entalpía de formación normal del oxígeno:



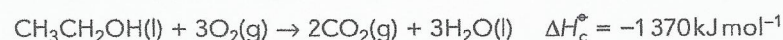
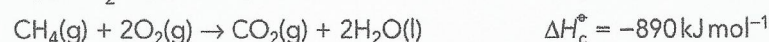
No obstante, las variaciones de entalpía de la formación del ozono ( $\text{O}_3(\text{g})$ ) y del diamante ( $\text{C}(\text{s}, \text{diamante})$ ) no son cero, ya que estos no son los estados normales del oxígeno y del carbono como elementos.

Algunas entalpías de formación se pueden determinar directamente, como por ejemplo la entalpía de formación del agua:



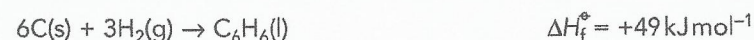
Esta variación de entalpía también es equivalente a la entalpía de combustión del hidrógeno. La **entalpía de combustión** es la variación de entalpía (a presión constante) que se genera cuando un mol de una sustancia pura experimenta una combustión completa en condiciones termodinámicas normales.

Por ejemplo, a continuación se representan las entalpías de combustión normales del hidrógeno, el metano y el etanol:



Las entalpías de formación se suelen calcular indirectamente a partir de otras variaciones de entalpía de reacción entre las que se encuentran las entalpías de enlace. Las variaciones de entalpía de formación se suelen usar para calcular las variaciones de entalpía de reacción (mediante la ley de Hess).

Estas entalpías normalmente son negativas, es decir, sus correspondientes reacciones son exotérmicas. Sin embargo, algunos compuestos tienen entalpías de formación positivas, como es el caso del benceno y el monóxido de nitrógeno:



Estos compuestos son energéticamente inestables en relación con sus elementos. La variación de formación de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G_f^\circ$ , es el criterio que determina la estabilidad *termodinámica* de un compuesto en relación con sus elementos (Capítulo 15). Tanto el benceno como el monóxido de nitrógeno son *cinéticamente* estables (hay una gran barrera de energía de activación para la descomposición a temperatura ambiente). No obstante, el monóxido de nitrógeno experimenta una descomposición significativa en presencia de un catalizador de platino, ya que este reduce la barrera de energía de activación para la reacción (Capítulo 6).

Las «reglas» que se aplican habitualmente para la manipulación de las variaciones de entalpía se aplican a las entalpías de formación. Si se invierte una ecuación termoquímica, también se invierte el signo de la variación de entalpía. Si la ecuación termoquímica ajustada se multiplica (o divide) por una constante, la variación de entalpía se multiplica (o divide) por la misma constante.

### Observaciones detalladas - medición de transferencias de energía entre el sistema y el entorno

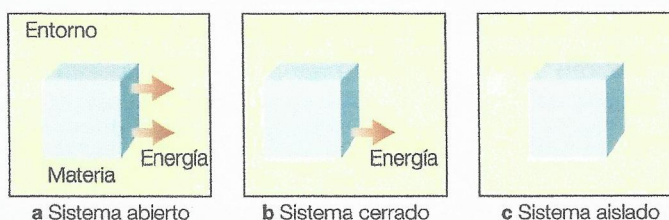
La medición de las variaciones de entalpía exactas depende de las mediciones exactas de los cambios de temperatura que se deben al intercambio de calor entre el sistema y el entorno.

Cuando se analizan los cambios de energía, los químicos deben centrarse en una parte del Universo limitada y bien definida para realizar el seguimiento de las variaciones de energía térmica que tienen lugar. El sistema es la parte seleccionada para el estudio; todo lo demás se denomina entorno. Cuando estudiamos las variaciones de energía térmica que acompañan a una reacción química en el laboratorio, los reactivos y productos forman el sistema. El contenedor, el calorímetro, y todo lo demás constituyen el entorno.

Los sistemas pueden ser abiertos, cerrados o aislados (Figura 5.13). Un sistema abierto es aquel en el que la energía y la materia se pueden intercambiar con el entorno. Un vaso de precipitación de agua hirviendo sobre un mechero de Bunsen es un sistema abierto. La energía térmica puede entrar en el sistema desde la llama y el agua se libera lentamente al entorno en forma de vapor.



■ **Figura 5.13**  
Tipos de sistemas  
termodinámicos



La mayoría de los sistemas químicos que se estudian en energía y en termoquímica son sistemas cerrados que pueden intercambiar energía, pero no materia, con el entorno. Consideremos una mezcla de gases de hidrógeno y oxígeno en un cilindro en el que se fija un pistón sin fricción (Figura 5.14). El sistema lo constituyen el oxígeno y el hidrógeno, mientras que el cilindro y todo el resto de elementos del Universo forman el entorno.

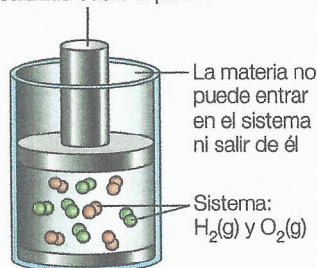
Si los gases reaccionan para formar agua, se libera energía térmica. No hay ninguna variación en la masa, pero el sistema puede intercambiar energía con el entorno en forma de trabajo y calor. Si el pistón se desplaza hacia arriba, el sistema habrá realizado un trabajo. Se trata de un movimiento ordenado. Si se calienta el aire del entorno que rodea el pistón, se incrementa el movimiento aleatorio de las partículas que hay en el aire debido a la absorción de calor.

Un sistema aislado es aquel en el que no se pueden intercambiar con el entorno ni la energía ni la materia. Un vaso cerrado al vacío y aislado térmicamente que contenga café caliente se aproxima a lo que es un sistema aislado. Sin embargo, el café caliente con el tiempo se enfría y alcanza un estado de equilibrio térmico con el entorno.

Las características de un sistema se denominan propiedades. Las propiedades intensivas no dependen directamente de la cantidad de materia del sistema (por ejemplo, la temperatura y la presión). Por el contrario, las propiedades extensivas, como la masa y el volumen, dependen directamente del número de partículas. El cociente entre dos propiedades extensivas se convierte por naturaleza en una propiedad intensiva.

Un sistema en equilibrio no experimenta cambios cuando se aísla de su entorno. Un sistema está en equilibrio térmico si la temperatura se mantiene constante en todo el sistema, y en equilibrio mecánico si es la presión la que permanece constante.

La energía puede entrar o abandonar el sistema como calor o como trabajo realizado sobre el pistón



Entorno: cilindro, pistón y lo que hay más allá de ellos

■ **Figura 5.14**  
Un sistema cerrado que contiene una mezcla de gases hidrógeno y oxígeno

## 5.2 Ley de Hess

*En las transformaciones químicas la energía no se crea ni se destruye (primera ley de la termodinámica)*

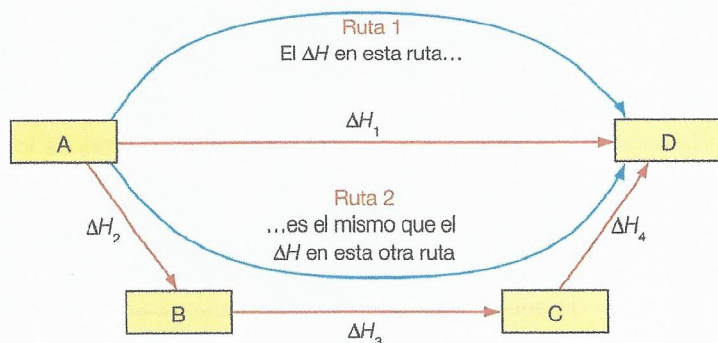
### ■ La ley de Hess y la variación de entalpía

La ley de Hess afirma que si una reacción consta de una serie de fases, la variación total de entalpía es igual a la suma de las variaciones de entalpía de las distintas fases. Según la ley de Hess (Figura 5.15), la variación de entalpía global en una reacción es constante y no depende de la ruta que elijamos.

Cuando el reactivo A se convierte en el producto D directamente según la ruta 1, o indirectamente según la ruta 2 (a través de los productos intermedios B y C), según la ley de Hess la variación de entalpía de la ruta 1 será igual a la suma de las variaciones de entalpía de las reacciones de la ruta 2.

Si la representamos con símbolos:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

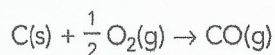


■ **Figura 5.15** Una ilustración del principio de la ley de Hess



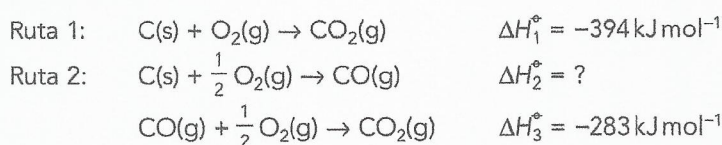
## Aplicación de la ley de Hess para calcular la variación de entalpía de una reacción

Podemos usar la ley de Hess para calcular la variación de entalpía de una reacción. Consideremos la reacción siguiente:

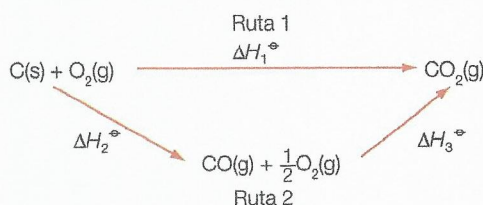


La variación de entalpía de esta reacción *no se puede* determinar directamente mediante un experimento porque siempre se forma dióxido de carbono cuando el carbono reacciona incluso con una cantidad pequeña de oxígeno. Es una reacción inevitable. No obstante, las variaciones de entalpía de combustión del carbono y el monóxido de carbono *se pueden* calcular experimentalmente.

Las reacciones y sus variaciones de entalpía de reacción se pueden relacionar mediante la ley de Hess, tal como se muestra en la Figura 5.16. Hay dos rutas para llegar al dióxido de carbono a partir del carbono: una ruta *directa* (ruta 1) y una ruta *indirecta* (ruta 2), en la que el carbono se quema para producir en primer lugar monóxido de carbono y a continuación para producir dióxido de carbono.



■ **Figura 5.16**  
Un ejemplo de la ley de Hess



Si aplicamos la ley de Hess, la variación de entalpía de la ruta 1 es igual que la variación de entalpía de la ruta 2. Representado con símbolos:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -394 - (-283) = -111 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por lo que la variación de entalpía durante la combustión de carbono para formar monóxido de carbono es  $-111 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Naturaleza de la ciencia

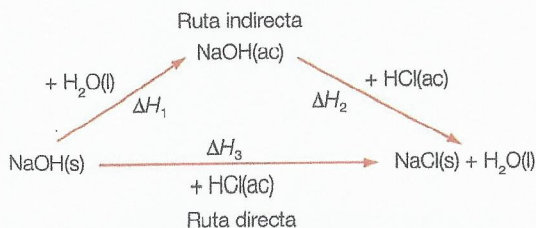
#### Hipótesis – comprobación de la ley de Hess

Germain Hess dedujo su ley de la suma de calor (posteriormente conocida como ley de Hess) durante los tres años en los que realizó mediciones calorimétricas, entre 1839 y 1842. Según refirió, «el calor generado en una transformación química es constante, independientemente de que se genere directa o indirectamente en varias etapas». Es decir, el calor total que interviene en una transformación química depende solo de los reactivos iniciales y de los productos finales, y no del número de reacciones que tienen lugar entre el momento inicial y el final. La variación de entalpía es independiente del proceso que siguen los reactivos para convertirse en productos. Este es un ejemplo de lo que en termodinámica se denomina función de estado, de lo que se desprende que las variaciones de entalpía de las reacciones químicas deben ser aditivas, ya que las propias reacciones químicas lo son. La hipótesis de Hess se ha comprobado con un número elevado de reacciones químicas y nunca se ha podido refutar experimentalmente, por lo que pasó de ser una hipótesis provisional a convertirse en una ley bien fundamentada.

#### Reacciones en disoluciones acuosas

La conversión del hidróxido de sodio sólido en una disolución de cloruro sódico ilustra el uso de un ciclo de energía de la ley de Hess para las reacciones en una disolución acuosa. En la Figura 5.17 se muestran dos rutas para esta reacción.

En la primera ruta (ruta indirecta) hay dos etapas.



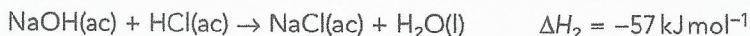
■ **Figura 5.17** Otro ejemplo de la ley de Hess



**Paso 1:** el hidróxido de sodio sólido se disuelve en agua:

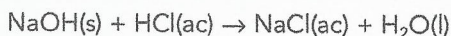


**Paso 2:** la solución de hidróxido de sodio se neutraliza con ácido clorhídrico:



La segunda ruta (ruta directa) comporta un único paso.

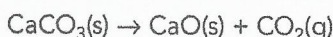
**Paso 3:** se añade directamente el hidróxido de sodio sólido al ácido clorhídrico.



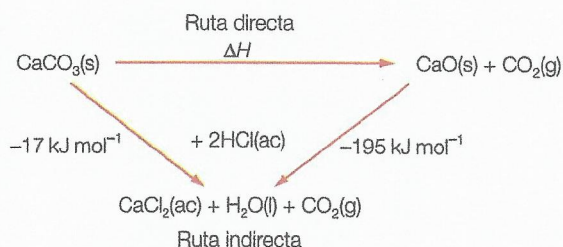
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-43) + (-57) = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## Descomposición del carbonato de calcio

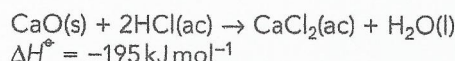
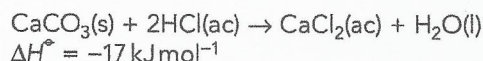
Podemos utilizar la ley de Hess para determinar el valor de una reacción endotérmica, por ejemplo, la descomposición térmica del carbonato de calcio:



La reacción es lenta y se necesita una temperatura elevada para finalizarla. Por lo tanto, no resulta práctico medir directamente la temperatura. En su lugar, se llevan a cabo dos reacciones a temperatura ambiente y se emplean sus variaciones de entalpía para determinar la entalpía de descomposición del carbonato de calcio. En este caso se hacen reaccionar el carbonato de calcio y el óxido de calcio con ácido clorhídrico diluido:



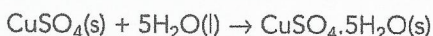
■ **Figura 5.18** Ciclo de la ley de Hess para la descomposición de carbonato de calcio



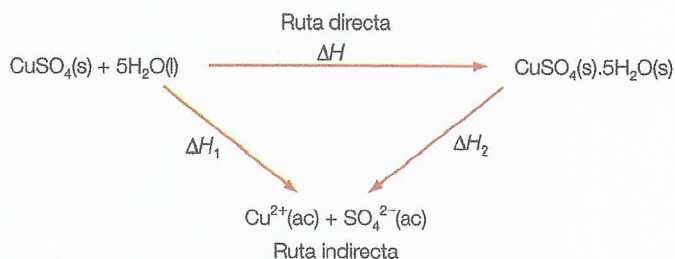
Podemos representar un ciclo de la ley de Hess (Figura 5.18) para indicar las rutas o los pasos directos e indirectos.  $\Delta H^\circ + (-195) = -17$  por tanto  $\Delta H^\circ = -17 - (-195) = +178 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## Entalpía de hidratación de una sal anhidra

Con la ley de Hess también podemos determinar la entalpía de hidratación de una sal anhidra. Por ejemplo, el sulfato de cobre(II) anhidro:



No podemos determinar directamente la entalpía de hidratación del cobre(II) anhidro porque si se añaden cinco moles de agua al sulfato de cobre(II) anhidro, el sulfato de cobre(II) hidratado no se produce de un modo controlado, sino que solo se puede producir mediante cristalización de una solución. Podemos calcular indirectamente la variación de entalpía si determinamos la entalpía de disolución de los dos sulfatos de cobre(II), el hidratado y el anhidro (Figura 5.19).



■ **Figura 5.19** Ciclo de la ley de Hess para calcular la variación de entalpía cuando se hidratan cristales de sulfato de cobre(II) anhidro

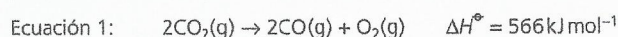
## Un método algebraico

Los problemas de la ley de Hess no se deben resolver necesariamente representando ciclos de entalpía (aunque es el método que se prefiere para los cálculos energéticos complicados). También los podemos resolver mediante un «método algebraico» que implica el cálculo de ecuaciones, de forma que cuando las sumamos obtenemos la variación de entalpía requerida.

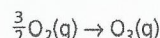


**Ejemplo resuelto**

A partir de los datos siguientes (obtenidos a 25 °C y 1 atmósfera de presión):



Calcula la variación de entalpía para la conversión del oxígeno en un mol de ozono ( $\text{O}_3$ ), es decir, para la reacción:



En el lado del reactivo se necesita  $\text{O}_2$  y en el lado del producto se necesita  $\text{O}_3$ . Si invertimos la ecuación 1 y la multiplicamos por  $\frac{3}{2}$  obtenemos:



(Ecuación 3)

Si invertimos la ecuación 2, obtenemos:



(Ecuación 4)

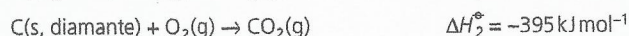
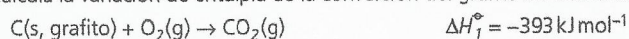
Si sumamos las ecuaciones 3 y 4, obtenemos la reacción deseada (ya que las moléculas de  $\text{CO}$  y de  $\text{CO}_2$  se anulan) y si añadimos los valores de  $\Delta H$  conseguimos la  $\Delta H$  final deseada.



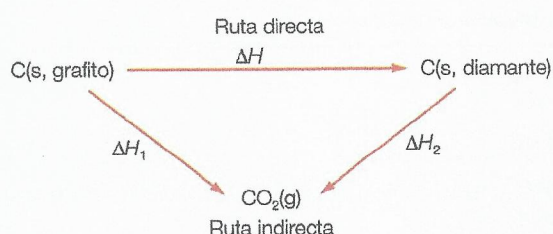
Uno de los usos más importantes de la ley de Hess es el cálculo de las variaciones de entalpía que son difíciles de medir experimentalmente.

**Ejemplo resuelto**

Calcula la variación de entalpía de la conversión del grafito en diamante en condiciones termodinámicas normales.



Podemos resolver el problema mediante un ciclo de energía (Figura 5.20) o mediante operaciones algebraicas:



■ **Figura 5.20** Ciclo de energía que muestra la conversión directa del grafito en diamante y la conversión indirecta a través del dióxido de carbono

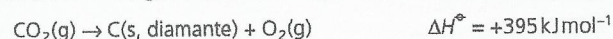
Mediante el ciclo de energía

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (-393) - (-395) \quad \Delta H^\circ = +2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

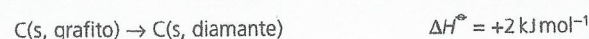
Mediante el método algebraico



Si invertimos la segunda ecuación original, también se invierte el signo de la variación de entalpía:



Las dos ecuaciones se suman y las moléculas de oxígeno y de dióxido de carbono se anulan:





También debemos tener en cuenta que el valor y el signo de la variación de entalpía ( $\Delta H$ ) no indican si la reacción tiene lugar o no, ya que hay reacciones endotérmicas y exotérmicas espontáneas. La variación de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) determina si una reacción tiene lugar o no (en condiciones normales) (Capítulo 15). Además, la magnitud y el signo de la variación de entalpía no son indicativos de la velocidad de reacción: la velocidad de reacción viene determinada por la barrera de energía de activación.

## ■ Cálculo de las variaciones de la entalpía de reacción a partir de las variaciones de la entalpía de formación

Mediante la ley de Hess podemos calcular la variación de la entalpía de cualquier reacción a partir de las variaciones de la entalpía de formación de todas las sustancias que intervienen en la ecuación química.

Expresado con palabras:

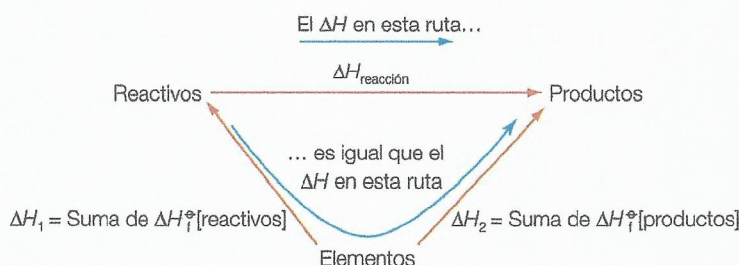
$$\text{variación de la entalpía de una reacción} = \text{suma de las entalpías de formación de los productos} - \text{suma de las entalpías de formación de los reactivos}$$

Con símbolos:

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_f^\circ [\text{productos}] - \Sigma \Delta H_f^\circ [\text{reactivos}]$$

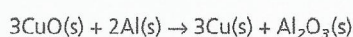
Como hemos visto, podemos realizar el cálculo mediante un diagrama de nivel de energía, un ciclo de la ley de Hess (Figura 5.21) o con operaciones algebraicas.

**Figura 5.21**  
Ciclo de la ley de Hess para el cálculo de la entalpía estándar de una reacción a partir de las entalpías estándar de formación



### Ejemplo resuelto

Calcula la variación de entalpía de la siguiente reacción:

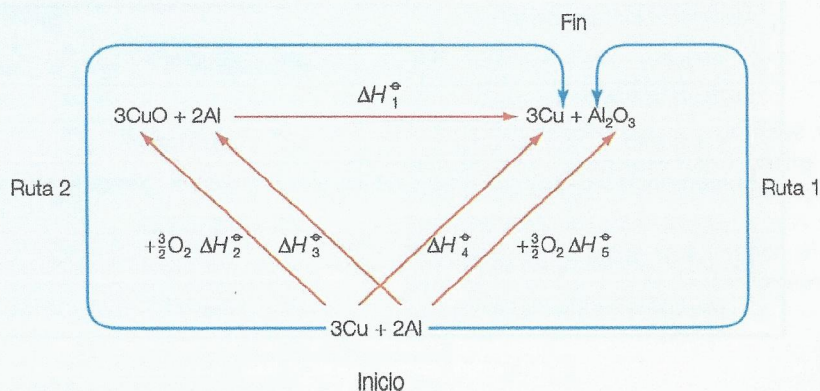


$$\Delta H_f^\circ [\text{CuO}] = -155 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3] = -1\,669 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esta es una reacción redox (Capítulo 9), lo que implica la sustitución de un metal menos reactivo por un metal más reactivo a partir de su óxido.

En la Figura 5.22 se representan dos rutas para la formación de los productos de la reacción a partir de sus elementos. La ruta 1 es la ruta directa y la ruta 2 la indirecta, en la cual los reactivos se forman a partir de sus elementos y luego se convierten en productos.



**Figura 5.22** Ciclo de energía de la ley de Hess para la reacción entre el óxido de cobre(II) y el aluminio



Si aplicamos la ley de Hess:

variación de entalpía en la ruta 1 = variación de entalpía en la ruta 2

Por lo tanto:

$$\Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_1^\circ = \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ - \Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = (0 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-1669 \text{ kJ mol}^{-1}) - 3 \times (-155 \text{ kJ mol}^{-1}) - (0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= -1204 \text{ kJ mol}^{-1}$$

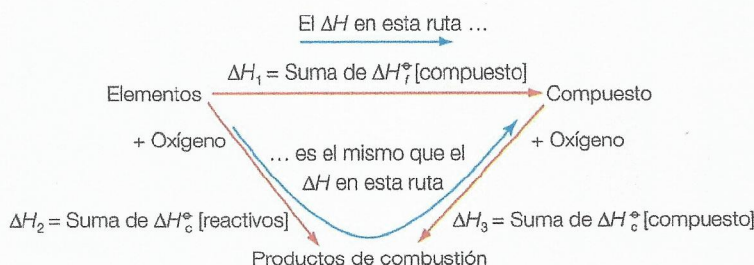
(es decir,  $\Delta H = \sum \Delta H_f^\circ[\text{productos}] - \sum \Delta H_f^\circ[\text{reactivos}]$ )

## ■ Cálculo de las variaciones de la entalpía de reacción a partir de las variaciones de la entalpía de combustión

También podemos calcular una variación de entalpía a partir de las variaciones de entalpía de combustión. Sin embargo, esto solo se puede hacer en aquellas reacciones en las que las sustancias en ambos miembros de la ecuación se pueden quemar en oxígeno (Figura 5.23). Este método se suele usar mucho para los compuestos orgánicos.

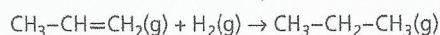
■ Figura 5.23

Ciclo de la ley de Hess para el cálculo de entalpías normales de formación a partir de entalpías normales de combustión



### Ejemplo resuelto

Calcula la variación de la entalpía de reacción de la hidrogenación del propeno para formar propano:

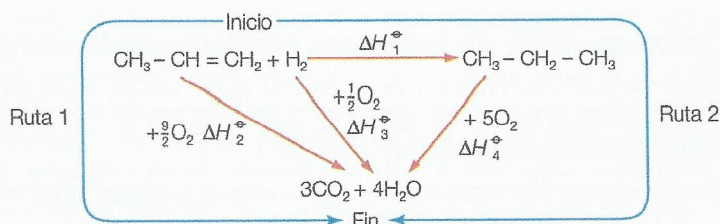


$$\Delta H_c^\circ[\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})] = -2509 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_c^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_c^\circ[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] = -2220 \text{ kJ mol}^{-1}$$

En el diagrama de la Figura 5.24 se representan dos rutas para la combustión del propeno y el hidrógeno en dióxido de carbono y agua. En la ruta 1 los reactivos se queman directamente en oxígeno. En la ruta 2 los reactivos se convierten primero en propano, que luego se quema completamente.



■ Figura 5.24 Ciclo de energía de la ley de Hess para el cálculo de la entalpía de la hidrogenación del propeno a partir de las entalpías de combustión del propeno, el hidrógeno y el propano

Si aplicamos la ley de Hess:

variación de entalpía en la ruta 1 = variación de entalpía en la ruta 2

$$\Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_4^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = (-2509 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-286 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-2220 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= -575 \text{ kJ mol}^{-1}$$

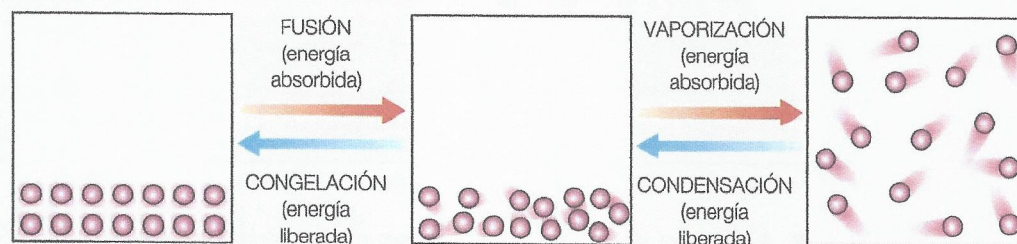


Perspectivas  
adicionales

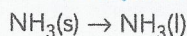
## Las variaciones de entalpía durante los cambios de estado

Es esencial especificar los estados físicos de las sustancias que intervienen en las ecuaciones termoquímicas que formulamos para representar una variación de entalpía, debido a que cualquier variación en el estado físico (Capítulo 1) conlleva una variación de entalpía (Figura 5.25).

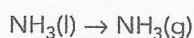
■ **Figura 5.25**  
Cambios de estado y  
variaciones de energía



La **entalpía de fusión** del amoníaco sería la variación de entalpía de esta reacción:



y la **entalpía de vaporización** del amoníaco sería la variación de entalpía de esta reacción:



Las entalpías de vaporización y sublimación son siempre endotérmicas, ya que se deben superar las fuerzas intermoleculares de atracción. La entalpía de sublimación del yodo se corresponde con la variación de entalpía de esta reacción:



Los valores de estas variaciones de entalpía difieren según la intensidad de las fuerzas intermoleculares (Capítulo 4).

Perspectivas  
adicionales

## Disolución de los compuestos iónicos

Cuando un compuesto iónico se disuelve en agua, el proceso puede ser exotérmico o endotérmico, dependiendo de la sustancia que interviene. El valor de la variación de entalpía,  $\Delta H$ , para una reacción de este tipo es la suma de dos factores:

$$\Delta H = + \left[ \begin{array}{l} \text{energía para superar las fuerzas} \\ \text{de atracción electrostáticas entre} \\ \text{los iones que configuran la red} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{energía liberada cuando los} \\ \text{iones atraen las moléculas} \\ \text{de agua que los rodean} \end{array} \right]$$

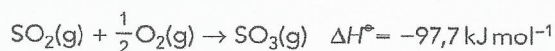
El signo de la variación de entalpía,  $\Delta H$ , para la reacción depende de cuál de estas dos cantidades es mayor. La disolución de los sólidos iónicos se explica en los Capítulos 4 y 15.



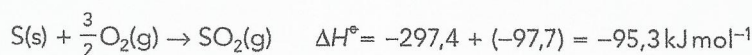
## Aplicación de la ley de Hess para el cálculo de las variaciones de entalpía

Emplea los datos termoquímicos siguientes para calcular la entalpía de formación del trióxido de azufre. La entalpía de formación del dióxido de azufre es  $-297,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la entalpía de combustión del dióxido de azufre es  $-97,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Podemos escribir ecuaciones termoquímicas para describir estas dos variaciones de entalpía:



Si sumamos las dos ecuaciones y suprimimos el dióxido de azufre, obtenemos la ecuación de la entalpía de formación del trióxido de azufre:

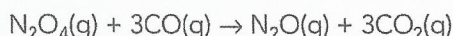






### Cálculo de la variación de entalpía de las reacciones a partir de los datos de $\Delta H_f^\circ$

Las entalpías de formación del monóxido de carbono, el dióxido de carbono, el monóxido de dinitrógeno y el tetraóxido de dinitrógeno son, respectivamente,  $-110$ ,  $-393$ ,  $81$  y  $9,7$   $\text{kJ mol}^{-1}$ . Calcula el valor de la entalpía de reacción de la siguiente reacción:



$$\Delta H = \sum \Delta H_f^\circ [\text{productos}] - \sum \Delta H_f^\circ [\text{reactivos}]$$

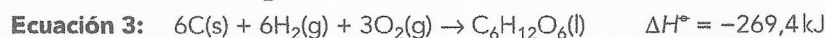
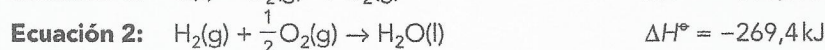
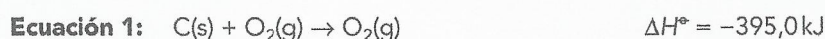
$$\Delta H = [3\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) + \Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{O}(\text{g}))] - [3\Delta H_f^\circ (\text{CO}(\text{g})) + \Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}))]$$

$$\Delta H = [(3 \times -393) + 81] - [(3 \times -110) + (-9,78)] = 1437,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

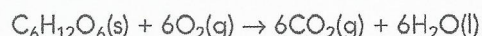


### Determinación de la variación de entalpía de una reacción que es la suma de varias reacciones con variaciones de entalpía conocidas

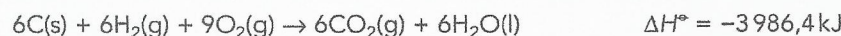
Calcula la entalpía de combustión de la glucosa a partir de los datos termoquímicos siguientes:



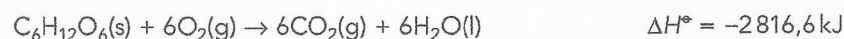
En la siguiente ecuación se describe la entalpía de combustión de la glucosa:



Podemos obtenerla multiplicando las ecuaciones 1 y 2 por 6, y sumándolas después:



Si restamos la ecuación 3 de la ecuación 4 obtenemos la entalpía de combustión de la glucosa:



## ■ Aplicación: Relevancia de la ley de Hess en otras áreas

La ley de Hess es relevante a la hora de hablar del contenido energético de los alimentos. Si usamos una bomba calorimétrica para medir la cantidad de energía que contiene la muestra de un alimento convirtiéndolo en dióxido de carbono, agua y nitrógeno, obtenemos una determinada cantidad de energía térmica en julios.

No obstante, nuestro organismo no descompone los alimentos hasta este extremo y, por lo tanto, estamos sobrestimando la cantidad de energía que puede aprovechar nuestro cuerpo de los alimentos. Normalmente, el nitrógeno presente en los alimentos termina transformándose en urea, que se excreta en la orina, de modo que podríamos calcular de forma más exacta la cantidad de energía que contienen los alimentos midiendo el valor de la energía que se libera si todo el nitrógeno presente termina transformado en urea, en lugar de medir el nitrógeno total. Este proceso no se puede realizar en el laboratorio, pero si usamos una bomba calorimétrica para determinar la cantidad de energía presente en la urea, podríamos comparar ese resultado con la cantidad total de energía que contiene el alimento para obtener la cantidad de energía disponible. Esto demuestra cómo se pueden usar los principios de la ley de Hess para determinar unos valores caloríficos de los alimentos más precisos.

La ley de Hess también resulta significativa a la hora de llevar a cabo los procesos en el centro de fabricación. Por ejemplo, una reacción química específica de una síntesis orgánica puede ser exotérmica y liberar una gran cantidad de energía térmica que se puede considerar demasiado arriesgada, dado que el aumento de temperatura generado puede provocar la descomposición de los elementos químicos y el consiguiente riesgo de una reacción descontrolada. En el laboratorio de investigación esto es menos probable que suceda porque el enfriamiento de una reacción a pequeña escala es más eficaz que el de una reacción a mayor escala.

La solución a este problema es la identificación de las diferentes etapas termodinámicas de la reacción, como el calor de solvatación de los distintos reactivos y el calor emitido por la propia reacción. Como los reactivos se disuelven y luego se deja que estas soluciones se enfríen antes de mezclarse, el calor emitido durante la reacción es menor y esta es más segura.



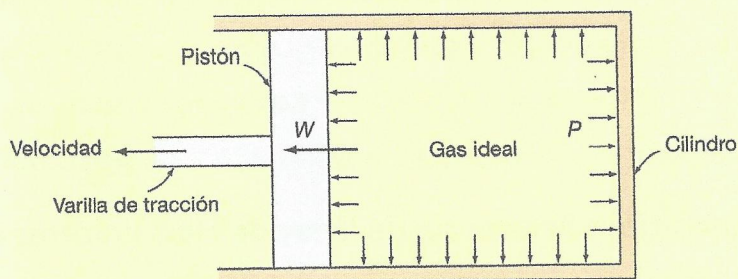
Otro aspecto a tener en cuenta de la ley de Hess es la medición de las afinidades de unión de los fármacos a una diana de proteína. La estabilidad se obtiene gracias a las interacciones de unión que se forman entre el fármaco y el centro de unión (enlaces por puentes de hidrógeno, fuerzas de dispersión de London, interacciones iónicas, etc.), pero también hay «penalizaciones de energía», como la energía necesaria para deshidratar tanto el fármaco como el centro de unión de la diana. La deshidratación implica la eliminación de las moléculas de agua que lo rodean (la esfera de hidratación) y es un ejemplo de desolvatación: eliminación de las moléculas del disolvente.

La medida de la afinidad de unión de los fármacos a sus receptores de proteína es la suma de estos dos efectos opuestos. Para hacerse una idea más exacta de la intensidad de las interacciones de unión, los investigadores podrían disolver cada uno de los fármacos en agua y medir su entalpía de hidratación, y luego usar el valor negativo de esas cifras para obtener una medida de la penalización de energía que hay que aplicar en la deshidratación. Sin embargo, esto solo sería válido para los fármacos rígidos, puesto que no se tienen en cuenta los efectos de cualquier variación de entropía cuando el fármaco se une. No resulta nada fácil medir la penalización de energía de deshidratación de la proteína, pero si en el estudio se comparan los distintos fármacos, es razonable asumir que es una constante y debería ser posible obtener resultados que demuestren qué fármacos se unen de forma más eficaz sin la complicación de las distintas penalizaciones de desolvatación.

### Enlace con la teoría del conocimiento

*La ley de Hess es un ejemplo de la aplicación de la conservación de la energía. ¿Cuáles son los retos y las limitaciones que comporta aplicar los principios generales a casos concretos?*

La ley de Hess siempre es válida, dado que la conservación de la energía es una verdad universal a todos los efectos prácticos. Genera un valor de entalpía,  $\Delta H^\circ$ , pero solo está relacionada con el calor si la reacción tiene lugar a una presión constante y no se genera trabajo de expansión (Figura 5.26). El trabajo es la cantidad de energía que transfiere una fuerza: trabajo de expansión ( $w$ ) =  $-p\Delta V$ , donde  $p$  es la presión externa y  $\Delta V$  es la variación de volumen.



■ Figura 5.26 Trabajo de expansión

La teoría de las colisiones simples (desarrollada a partir de la teoría cinética de los gases) es un ejemplo procedente de la cinética y explica la influencia de la concentración y la temperatura en las velocidades de reacción. La teoría se basa en varios postulados: (i) las partículas del reactivo se comportan como esferas duras, (ii) no hay interacción entre las partículas del reactivo hasta que colisionan y (iii) solo las colisiones con una energía cinética mínima mayor que la energía de activación,  $E_a$ , provocan una reacción. En términos generales, la teoría de las colisiones puede predecir satisfactoriamente la velocidad de reacción que afecta a las moléculas simples. Sin embargo, surgen dificultades con las reacciones que afectan a las moléculas más complejas. Las velocidades observadas tienden a ser menores de lo que indican las predicciones de la teoría, en ocasiones equivalentes a un factor de  $10^5$  o superior, de ahí que debamos introducir otro factor, denominado factor estérico, que se puede interpretar como una preferencia por una orientación concreta (por ejemplo, en cuanto a la dirección o el ángulo de aproximación) de las moléculas que reaccionan.

Incluso en su forma más compleja, la teoría de las colisiones no predice con exactitud la reacción entre los átomos de metal como el sodio o el potasio y las moléculas halógenas como el bromo, por ejemplo,  $K(g) + Br_2(g) \rightarrow KBr(g) + Br(g)$ . Cuando el átomo de metal alcalino se aproxima a la molécula de bromo, su electrón de valencia se desplaza a la molécula de bromo (creando así un «arpón»), de forma que hay dos iones entre los que existe una atracción electrostática. Como resultado, los iones se mueven juntos y tiene lugar la reacción. Este mecanismo, que se ha resuelto cuantitativamente, explica por qué la reacción ocurre mucho más fácilmente de lo que se esperaba teniendo en cuenta solo las colisiones mecánicas entre los átomos de metal alcalino y las moléculas halógenas.



### ■ Reciclado

Los recursos que hay en la Tierra son limitados y es importante que las acciones que realicemos ahora sean útiles para las generaciones futuras. Para lograr un desarrollo sostenible es necesario conseguir un equilibrio entre las necesidades de desarrollo económico, donde se mejoren las con-



diciones de vida, y el respeto por el medio ambiente y los recursos que nos ofrece. El reciclado es una forma consecuente de ayudar a conseguir el desarrollo sostenible, de modo que hay muchos recursos que podemos reciclar, como el vidrio, el papel y en especial los metales.

El vidrio es fácil de reciclar. Se puede fundir y volver a modelar para crear objetos nuevos, como botellas. La energía que se necesita para hacerlo es menor que la que se requiere para fabricar vidrio nuevo a partir de sus materias primas.

El papel se tritura en trozos pequeños y se recupera para fabricar nuevas hojas de papel, un proceso que requiere menos energía que su fabricación a partir de los árboles. En cualquier caso, es un material que solo se puede reciclar unas cuantas veces antes de que sus fibras sean demasiado cortas para poder ser aprovechadas, y el papel reciclado normalmente solo se emplea como papel higiénico o cartón. También se puede utilizar como combustible o compost.

Los metales son recursos no renovables destacados y los recursos minerales acabarán por desaparecer a menos que su reciclado se convierta en una práctica extendida. En la Tabla 5.2 se incluyen algunas cifras recientes aproximadas sobre algunos metales.

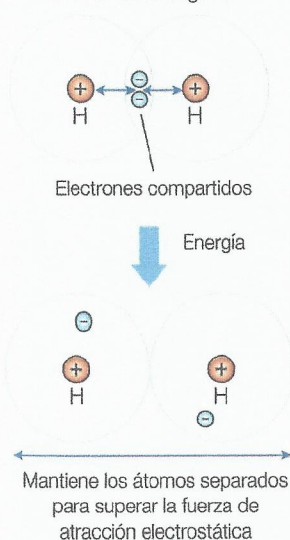
■ **Tabla 5.2**  
Datos recientes sobre  
algunos metales

Metal	Masa de metal que se utiliza anualmente ( $10^6$ toneladas)	Número aproximado de años que tardará el metal en agotarse
Hierro	100	110
Aluminio	15	350
Cobre	8	40
Cinc	5	60
Plomo	5	20
Estaño	0,50	15

Estas son cifras aproximadas del pasado, pero demuestran claramente la necesidad de reciclar los metales, es decir de fundirlos una vez usados, en lugar de desprenderse de ellos. También es necesario reducir el impacto medioambiental de la minería, como puede ser la contaminación del suelo y el agua, además de la producción de lluvia ácida y del calentamiento global. Una empresa del sector del metal solo recicla si le resulta rentable, ya que tiene que hacerse cargo de los costes de recogida de los residuos, de su transporte y fundición, de la retirada de impurezas y de pagar el sueldo de los empleados. En el futuro, cuando los metales empiecen a escasear y a encarecerse, el reciclado será un proceso aún más relevante, pero su eficacia en términos energéticos variará en los distintos países.

Los dos núcleos son atraídos  
por el mismo par de electrones

Molécula de hidrógeno



■ **Figura 5.27**  
Para romper un enlace  
covalente, es necesario vencer  
las fuerzas de atracción entre  
el par o pares de electrones  
compartidos y los núcleos de  
los dos átomos

## 5.3 Entalpías de enlace

*La energía se absorbe cuando se rompen los enlaces y se libera cuando se forman*

### ■ Entalpías de enlace

La entalpía de enlace (energía de enlace) es la cantidad de energía que se necesita para romper un mol de un enlace covalente específico entre dos átomos de un mol de moléculas gaseosas. Para medir las entalpías de enlace se puede usar un espectrómetro de masas (Capítulo 2). El concepto de entalpía de enlace se ilustra con una molécula de hidrógeno en la Figura 5.27.

Para la molécula de hidrógeno, la ecuación termoquímica que describe la entalpía de disociación de enlace es:



La entalpía de enlace del hidrógeno es  $436 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Como se necesita energía para superar o romper las fuerzas de atracción entre el par de electrones compartidos y los núcleos, el proceso de ruptura del enlace es endotérmico (es decir, se absorbe energía térmica del entorno). Debemos tener en cuenta que si se hubiera formado un enlace H–H, se habrían liberado al entorno 436 kilojulios. Se trata de una aplicación simple de la ley de Hess. La ruptura de enlaces *siempre* es un proceso endotérmico, mientras que la formación de enlaces *siempre* es un proceso exotérmico.



La fuerza de un enlace covalente viene indicada por el valor de la entalpía de enlace, de modo que cuanto mayor es este valor, más fuerte es el enlace covalente. Además, la entalpía de enlace es inversamente proporcional a la longitud del enlace.

## Entalpías medias de enlace

Muchas entalpías de enlace son *valores medios* de entalpías de enlace. Por ejemplo, la entalpía de enlace del C—H se calcula a partir de las energías de enlace medias del metano, los alcanos y otros hidrocarburos.

Como las entalpías de enlace suelen ser valores medios, significa que las variaciones de entalpía que se calculan a partir de las entalpías de enlace *no* son exactamente igual que los valores determinados experimentalmente de forma exacta.

En la Tabla 5.3 hemos recogido una selección de entalpías de enlace y longitudes de enlace. En la página 11 del *Apéndice de datos de Química IB* se incluye una tabla más exhaustiva de entalpías de enlace.

■ **Tabla 5.3**  
Una selección de  
entalpías medias de  
enlace (a 298 K)

Enlace	$\Delta H^\circ$ /kJ mol <sup>-1</sup>	Longitud de enlace/pm
H—H	436	74
C—C	346	154
C=C	614	134
C≡C	839	120
N—N	158	146
N=N	470	125
O—O	144	148
O=O	498	121
F—F	159	142
Cl—Cl	242	199
Br—Br	193	228
I—I	151	267
C—H	414	108
O—H	463	97
C≡N	890	116
H—F	567	92
N—H	391	101
O—H	463	97
C=O	804	122

## Factores que afectan a las entalpías medias de enlace

### ■ Efecto de la longitud del enlace

Cuanto mayor es el tamaño de los átomos unidos por un enlace determinado, mayor es la longitud de enlace. Los átomos grandes tienen más electrones que los átomos más pequeños y esto conlleva un aumento de la fuerza de repulsión entre las capas electrónicas de cada átomo. Además, el núcleo de cada uno de los átomos está apantallado de forma más eficaz (Capítulo 12). Estos dos efectos provocan un debilitamiento del enlace. Por ejemplo, en los halógenos, la fortaleza de enlace se debilita en este orden: cloro, bromo y yodo. El flúor, sin embargo, tiene una entalpía de enlace sorprendentemente baja, que se explica por la repulsión entre los dos pares solitarios.

### ■ Efecto del número de electrones de enlace

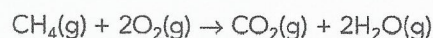
Cuanto mayor es el número de electrones presentes en un enlace, mayor es la fuerza del enlace. Esto se debe a que un aumento en el número de electrones conlleva un incremento de las fuerzas de atracción electrostáticas. Es el motivo por el que se prevé que los enlaces triples sean más fuertes que los enlaces dobles, y estos, a su vez, más fuertes que los enlaces simples (en un mismo elemento), una característica que se puede observar claramente en el carbono (Tabla 5.3).

### ■ Efecto de la polaridad de enlace

La polaridad de los enlaces aumenta a medida que aumenta la diferencia en la electronegatividad (Capítulo 3) entre los átomos enlazados (Capítulo 4). Esto aumenta el carácter iónico del enlace y la fuerza de los enlaces covalentes polares. Este efecto se puede observar en los enlaces N—H, O—H y F—H, en los que la fortaleza de enlace aumenta cuando se incrementa la polaridad.

## ■ Uso de las entalpías de disociación de enlaces para el cálculo de las variaciones de la entalpía de reacción

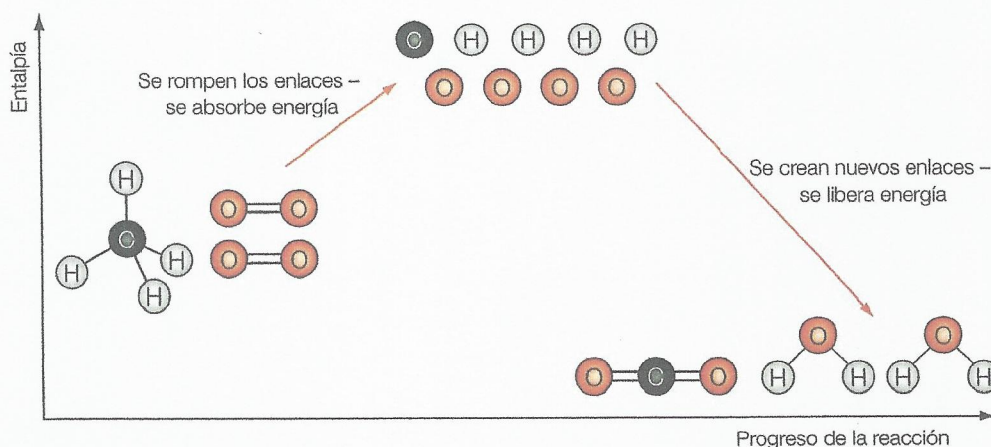
Las entalpías de enlace se pueden emplear para determinar la variación de entalpía de una reacción concreta en la que intervienen moléculas en estado gaseoso; por ejemplo, la combustión del metano:



Podemos considerar que la reacción se lleva a cabo en dos pasos: en el primero, todos los enlaces de los reactivos se deben romper para formar átomos. Este es un proceso endotérmico en el que se debe absorber energía térmica del entorno. En el segundo paso, se produce la formación de enlaces, que es un proceso exotérmico en el que se libera energía térmica al entorno. La reacción total es exotérmica, dado que la energía liberada durante la formación de enlaces es superior a la energía que se absorbe cuando estos se rompen (Figura 5.28).



**Figura 5.28**  
Ruptura y formación  
de enlaces durante  
la combustión del  
metano



Los datos de la entalpía de enlace se pueden usar para calcular la variación de entalpía de esta reacción.

Ruptura de enlaces:

Ruptura de 4 enlaces de C—H en una molécula de metano =  $4 \times 412 = 1648 \text{ kJ}$

Ruptura de 2 enlaces de O=O en dos moléculas de oxígeno =  $2 \times 496 = 992 \text{ kJ}$

Cantidad total de energía necesaria para romper todos estos enlaces =  $(1648 + 992) = 2640 \text{ kJ}$

Creación de enlaces:

Creación de 2 enlaces de C—O en una molécula de dióxido de carbono =  $2 \times 743 = 1486 \text{ kJ}$

Creación de 4 enlaces de O—H en dos moléculas de agua =  $4 \times 463 = 1852 \text{ kJ}$

Cantidad total de energía liberada al entorno cuando se forman estos enlaces  
=  $(1486 + 1852) = 3338 \text{ kJ}$

La variación de entalpía de esta reacción es:

$$\Delta H = \sum \left( \text{energía necesaria para romper los enlaces} \right) - \sum \left( \text{energía liberada cuando se forman los enlaces} \right)$$

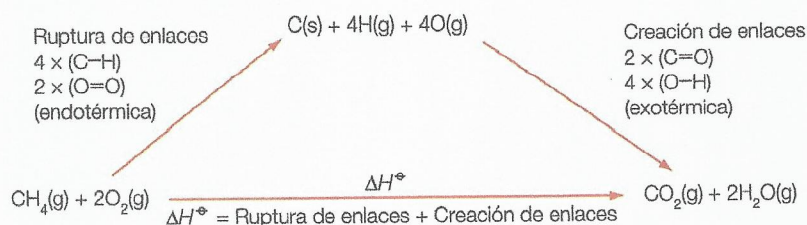
$$= (2640 - 3338)$$

$$= -698 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dado que la energía liberada cuando se forman los enlaces nuevos de los productos es superior a la que se necesita para romper los enlaces de los reactivos con los que se inicia la reacción, el resultado es una liberación general de energía en forma de calor. La reacción es exotérmica. En una reacción endotérmica, la energía absorbida por la ruptura de enlaces es superior a la energía liberada por la formación de enlaces.

Los procesos de ruptura y formación de enlaces se pueden representar mediante un ciclo de la ley de Hess (véase la Figura 5.29). Este valor calculado difiere ligeramente del valor real porque las entalpías de enlace son valores medios. Además, el agua que se genera (en los cálculos) no está en su estado normal, el estado líquido, porque siempre se emplea el estado gaseoso cuando se realizan cálculos de entalpía de enlace.

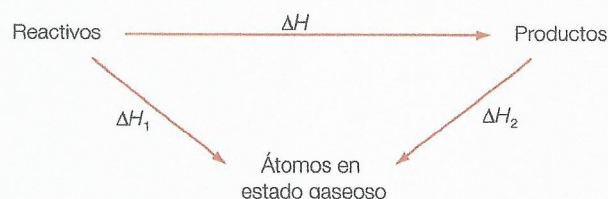
**Figura 5.29**  
Uso del ciclo de la  
ley de Hess para  
representar los  
procesos de ruptura y  
de creación de enlaces  
para la combustión  
completa del metano



Las entalpías de enlace medias se pueden usar para calcular la variación de entalpía de cualquier reacción en la que intervengan moléculas en estado gaseoso. En este caso debemos asumir que, en teoría, se puede lograr una ruta alternativa para todas las reacciones a través de los átomos gaseosos que forman los compuestos (Figura 5.30).



**Figura 5.30**  
Ciclo de energía  
generalizado para  
determinar una  
variación de entalpía a  
partir de las energías de  
enlace



$\Delta H_1$  = suma de las entalpías medias de enlace de los reactivos

$\Delta H_2$  = suma de las entalpías medias de enlace de los productos

Si aplicamos la ley de Hess, obtenemos:

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Lo que nos lleva a la expresión:

$\Delta H = \Sigma(\text{entalpías medias de enlace de los reactivos}) - \Sigma(\text{entalpías medias de enlace de los productos})$

es decir,  $\Delta H = \Sigma(\text{enlaces rotos}) - \Sigma(\text{enlaces creados})$

Los datos de entalpía de enlace también se pueden usar para determinar una entalpía de enlace desconocida, siempre que se conozca la variación de entalpía y el resto de entalpías de enlace.

#### Ejemplo resuelto

Las entalpías de enlace del  $\text{H}_2(\text{g})$  y el  $\text{HCl}(\text{g})$  son  $435 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $431 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, para la reacción

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$$

y la variación de la entalpía de reacción es  $-184 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcula la entalpía de enlace del cloro.

Variación de entalpía =  $\Sigma(\text{enlaces rotos}) - \Sigma(\text{enlaces creados})$

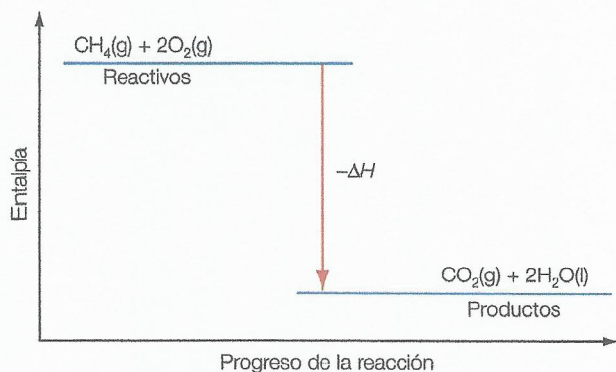
$$-184 = (435 + \text{Cl}-\text{Cl}) - (2 \times 431)$$

$$-184 = (435 + \text{Cl}-\text{Cl}) - 862$$

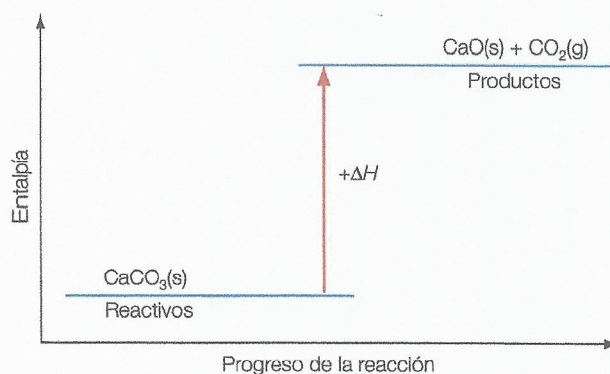
$$\text{Cl}-\text{Cl} = 243 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### Perfiles de energía potencial

Las variaciones de entalpía se pueden representar mediante **perfiles de energía potencial** (Figuras 5.31 y 5.32).

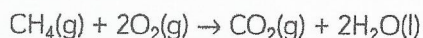


**Figura 5.31** Diagrama de nivel de entalpía de una reacción exotérmica: la combustión del metano



**Figura 5.32** Diagrama de nivel de entalpía de una reacción endotérmica: la descomposición térmica del carbonato de calcio

Las ecuaciones termoquímicas son ecuaciones que muestran las variaciones de entalpía asociadas.



$$\Delta H^\circ = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ = +180 \text{ kJ mol}^{-1}$$



En una reacción exotérmica la variación de entalpía,  $\Delta H$ , se describe como negativa porque la energía potencial que hay en la mezcla de reacción se pierde en el entorno en forma de calor. Los productos tienen menos energía o nivel de entalpía que los reactivos.

Las reacciones endotérmicas absorben energía térmica del entorno. Los productos de una reacción endotérmica contienen más energía potencial o entalpía que los reactivos. Para este tipo de reacciones la variación de entalpía es positiva, ya que los reactivos químicos absorben calor de su entorno.

### Perspectivas adicionales

### Energía de activación

Todas las reacciones químicas, tanto endotérmicas como exotérmicas, tienen una barrera de energía de activación (Capítulo 6). Se designa con  $E_a$  a la energía de activación de una reacción, cuyas unidades son los kilojulios por mol. La barrera de energía de activación (Figura 5.33) controla la velocidad de la reacción: cuanto menor es el valor de la energía de activación, mayor es la velocidad de la reacción.

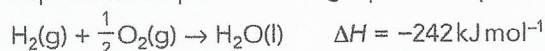
■ Figura 5.33

*Fósforos y caja de fósforos. La cabeza de un fósforo contiene clorato(V) de potasio, azufre y trisulfuro de fósforo; el calor de fricción que se genera cuando se frota el fósforo contra el lateral de la caja es suficiente para aportar a los reactivos suficiente energía cinética combinada como para superar la barrera de energía de activación.*



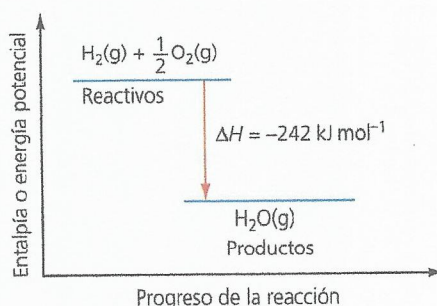
### Representación de perfiles de energía potencial

Representa un perfil de energía potencial para la siguiente ecuación termoquímica:

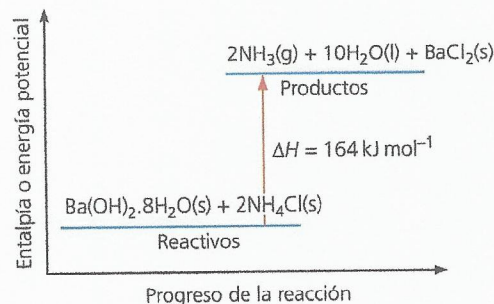


Determina y explica si la reacción es exotérmica o endotérmica y si son más estables los reactivos o los productos.

El signo negativo delante del valor de la variación de entalpía indica que la energía térmica (calor) circula desde el sistema (sustancias químicas) al entorno, lo que implica que los productos tienen menos energía potencial que los reactivos y, por lo tanto, los productos son más estables (Figura 5.34).



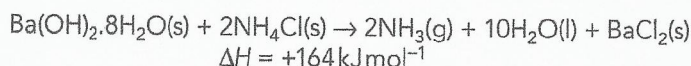
■ Figura 5.34 Perfil de energía potencial de  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ;  $\Delta H = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$



■ Figura 5.35 Perfil de energía potencial de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{BaCl}_2(\text{s})$ ;  $\Delta H = +164 \text{ kJ mol}^{-1}$



Representa un perfil de energía potencial de la ecuación termoquímica siguiente:



Determina y explica si la reacción es exotérmica o endotérmica y si son más estables los reactivos o los productos.

El signo positivo delante del valor de la variación de entalpía indica que la energía térmica (calor) circula desde el entorno al sistema (sustancias químicas), lo que implica que los productos tienen más energía potencial que los reactivos y, por lo tanto, los productos son menos estables (Figura 5.35).

Por motivos de simplificación, no se ha dibujado la barrera de energía de activación sobre los perfiles de energía potencial.

## ■ Destrucción de la capa de ozono

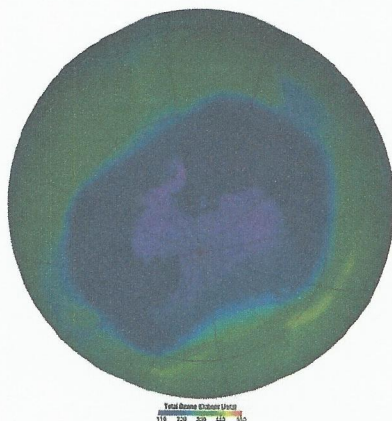
Las propiedades casi ideales que tienen los compuestos clorofluorocarbonados (CFC, por sus siglas en inglés) permiten que podamos usarlos como propelentes para los aerosoles y como fluidos termotransmisores refrigerantes. Son inertes desde el punto de vista químico y biológico (por lo que su uso y manipulación son seguros), y se pueden licuar fácilmente a una presión ligeramente superior a la presión atmosférica. Aunque su fabricación es bastante costosa (en comparación con otros refrigerantes como el amoníaco), han sustituido rápidamente a los fluidos que se utilizaban antes. En los primeros años de la década de 1970, sin embargo, se expresó cierta preocupación porque esa incapacidad de degradación suponía un inconveniente para nuestro planeta.

Una vez liberados al medio ambiente, los CFC permanecen químicamente inalterados durante años en la atmósfera. Debido a su naturaleza volátil, ascienden a través de la atmósfera hasta alcanzar la estratosfera (aproximadamente 20 km sobre la superficie terrestre), donde se exponen a los rayos ultravioletas solares más potentes. Aunque el enlace carbono-flúor es muy fuerte, el enlace entre el carbono y el cloro es lo suficientemente débil como para que se rompa por la acción de la luz ultravioleta, con lo que se forman átomos de cloro (también conocidos como radicales) que rompen el delicado equilibrio entre la formación y la descomposición del ozono. Se cree que existe una serie de consecuencias biológicas, como una mayor incidencia del cáncer de piel, formación de cataratas, daños en las plantas y reducción de las poblaciones de plancton en los océanos, que pueden ser el resultado de una mayor exposición a los rayos ultravioletas debido al debilitamiento de la capa de ozono. Las consecuencias sociales implican la reducción de las actividades al aire libre en las regiones del planeta más afectadas por los dos grandes agujeros en la capa de ozono (situadas en los dos polos) y una mayor necesidad de usar protección solar por parte de la población.

Se estima que un solo átomo de cloro puede destruir catalíticamente más de  $10^5$  moléculas de ozono antes de volverse a difundir en las capas bajas de la atmósfera. Allí puede reaccionar con el vapor de agua para producir cloruro de hidrógeno, que se rocía por efecto de la lluvia en forma de ácido clorhídrico diluido. Cuando se descubrió el «agujero en la capa de ozono» (Figura 5.36) sobre la Antártida en 1985, se firmaron acuerdos globales en Montreal (1989) y en Londres (1990). Como resultado, la producción mundial de CFC se ha reducido drásticamente y en muchas de sus aplicaciones se pueden reemplazar por hidrocarburos como el propano. Todavía deberán transcurrir varias décadas hasta que las reacciones de regeneración natural permitan que la concentración de ozono se recupere, aunque hay evidencias recientes que lo confirman. Otros contaminantes de la estratosfera como el monóxido de nitrógeno, NO, que emiten los aviones en vuelos intercontinentales también destruyen la capa de ozono.

La destrucción del ozono estratosférico suscita diversas cuestiones éticas, ya que puede provocar daños a las personas, los animales, las plantas y los ecosistemas. Sin embargo, el daño causado por los productos químicos que originan la destrucción de la capa de ozono era inicialmente desconocido, no intencionado e indirecto. Los productores de estas sustancias no eran conscientes en un principio de que sus productos podrían perjudicar al medio ambiente, a las personas o a ambos, y no tenían intención de causar ningún daño. Este daño fue indirecto porque no fueron los productos químicos en sí los que lo provocaron, sino sus efectos en el ozono estratosférico. Finalmente, las consecuencias fueron difusas, ya que no se trataba de la acción de un solo individuo, sino que el problema lo ocasionaron los efectos acumulativos de muchas empresas y personas que los producían y los consumían.

Por ejemplo, ¿se debe considerar a las personas responsables de un daño que no sabían que estaban provocando? ¿Tienen las empresas y los países las mismas responsabilidades morales que los individuos? ¿Qué obligaciones existen cuando la naturaleza y la magnitud del daño provocado por los CFC no se conocían inicialmente? Cuando el daño es ocasionado por la acción conjunta de muchas partes, ¿cómo se deben atribuir las responsabilidades?



■ Figura 5.36 El agujero de la capa de ozono



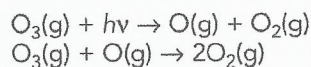


## La fortaleza de enlace del ozono respecto al oxígeno y su importancia en la atmósfera

El Sol emite un espectro de radiación muy amplio, que abarca desde la región del infrarrojo hasta la ultravioleta (UV) e incluye la región visible. Parte de este espectro de radiaciones corresponde a la energía que se necesita para romper los enlaces covalentes, incluidos los que existen en ciertas moléculas como el ADN. Esto puede dañar los genes y provocar cáncer de piel, así como causar daños en las proteínas del tejido conjuntivo y generar arrugas en la piel.

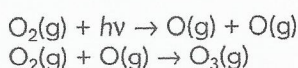
La región más dañina es la ultravioleta, cuya radiación tiene fotones con la frecuencia más elevada y, por lo tanto, la máxima energía. Algunos productos químicos absorben esta radiación, como es el caso del vidrio y otros productos manufacturados como los protectores solares, pero la mejor protección es la que ofrece la propia atmósfera. La región ultravioleta se divide en tres regiones: UV A (longitud de onda entre 400 y 320 nm), UV B (longitud de onda entre 320 y 280 nm) y UV C (longitud de onda inferior a 280 nm). Las personas necesitamos la radiación UV A para sintetizar vitamina D, pero las radiaciones UV B y UV C son dañinas.

Los gases atmosféricos de la estratosfera absorben muy bien («intensamente») la radiación ultravioleta. El ozono,  $O_3$ , la absorbe con especial intensidad. En la estratosfera la radiación ultravioleta rompe los enlaces covalentes de las moléculas y genera fragmentos reactivos denominados radicales. Los enlaces de la molécula de ozono absorben la radiación dañina presente en las regiones UV B y UV C, lo que provoca su destrucción:

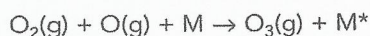


En estas reacciones se establece un equilibrio dinámico. La concentración de ozono varía dependiendo de la cantidad de radiación que llega del Sol. Los enlaces del ozono son ligeramente más débiles que los de la molécula de oxígeno debido a la presencia de resonancia o deslocalización. Esto significa que las uniones oxígeno-oxígeno poseen un carácter de doble enlace parcial y tienen una energía de enlace intermedia entre la de un enlace doble y la de uno simple. La energía de los enlaces oxígeno-oxígeno presentes en el ozono es  $445 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mientras que la energía de enlace del enlace doble presente en la molécula de oxígeno es  $498 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Como los enlaces de la molécula de  $O_3$  son más débiles que los de la molécula de  $O_2$ , la fotólisis («disociación por efecto de la luz») se consigue con fotones de menor energía.

Las moléculas de oxígeno también absorben la radiación ultravioleta. Cuando una molécula de oxígeno absorbe un fotón de la energía adecuada, experimenta un proceso de fotólisis y se disocia en átomos de oxígeno:



En la última reacción se requiere una tercera molécula para extraer la energía asociada al radical libre  $O$  y a la molécula de  $O_2$ . Esta reacción se puede representar así:



Podemos aplicar el principio de conservación de la energía para calcular la longitud de onda máxima del fotón que tiene la energía suficiente para romper (separar) un enlace específico, por ejemplo, el enlace  $O=O$  presente en el oxígeno,  $O_2$ .

La energía por enlace  $O=O$  es:

$$\frac{498\,000 \text{ J mol}^{-1}}{6,022 \times 10^{23} \text{ enlaces mol}^{-1}} = 8,27 \times 10^{-19} \text{ J enlace}^{-1}$$

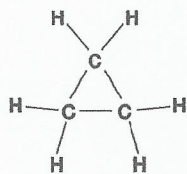
La longitud de onda,  $\lambda$ , de los fotones se puede calcular usando la expresión  $E = hc/\lambda$ :

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3,00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{8,27 \times 10^{-19} \text{ J}} = 2,403 \times 10^{-7} \text{ m o } 240 \text{ nm}$$

Solo los fotones con longitud de onda inferior a 240 nm pueden lograr la fotólisis de la molécula de  $O_2$ . Estos fotones de alta energía están presentes en el espectro solar a una altitud elevada.



## Naturaleza de la ciencia



■ **Figura 5.37**  
Estructura del  
ciclopropano

## Modelos y teorías

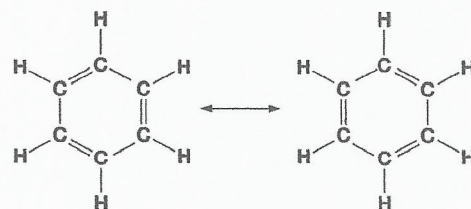
Las variaciones de energía medidas se pueden explicar con el modelo de los enlaces rotos y los enlaces formados. Como estas explicaciones se basan en un modelo, la concordancia con los datos empíricos depende de la sofisticación del modelo, y los datos obtenidos se pueden usar para modificar las teorías cuando se considere necesario.

Los cálculos en los que aparecen las entalpías de enlace suelen dar lugar a valores de variaciones de la entalpía que se aproximan a los valores determinados experimentalmente. Sin embargo, en un número reducido de moléculas, la variación de la entalpía calculada es *significativamente* diferente del valor real.

Por ejemplo, el ciclopropano (véase la Figura 5.37) es mucho *menos* estable energéticamente de lo que predice el cálculo de la energía de enlace. Esto se debe a la «energía de deformación» que se genera en la molécula cuando se forma. Los ángulos que existen entre los enlaces de carbono-carbono que forman el anillo son de  $60^\circ$ , mientras que el ángulo de *preferencia* es de  $109^\circ$  (Capítulo 4).

En contraposición, la molécula de benceno es *más* estable energéticamente que lo que sugiere el cálculo de la energía de enlace. Esto se debe a que la molécula es un híbrido (Capítulo 14) de las dos estructuras de resonancia que se muestran en la Figura 5.38. Sus enlaces carbono-carbono son una configuración *intermedia* entre los enlaces simples y dobles, pero como los electrones  $\pi$  (Capítulo 14) se mueven alrededor del anillo, estabilizan la molécula.

La molécula de benceno es un sistema cíclico o anular, como el ciclopropano, pero *no* se ve afectada por la energía de deformación.



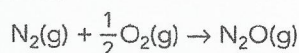
■ **Figura 5.38** Estructuras de resonancia de la molécula de benceno



### Cálculo de las variaciones de entalpía a partir de valores de entalpía de enlace conocidos y comparación con los valores medidos experimentalmente

Calcula el valor esperado de la entalpía de formación del monóxido de dinitrógeno y haz un comentario sobre el valor calculado en comparación con su valor experimental. Asumimos que el  $\text{N}_2\text{O}$  tiene un enlace  $\text{N}=\text{N}$  y un enlace  $\text{O}=\text{O}$ .

La entalpía de formación del monóxido de dinitrógeno se describe mediante la ecuación siguiente:



$$\begin{aligned}\text{Variación de entalpía} &= \sum(\text{enlaces rotos}) - \sum(\text{enlaces creados}) \\ &= (946 + \frac{1}{2} \times 498) - (418 + 607) = 170 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

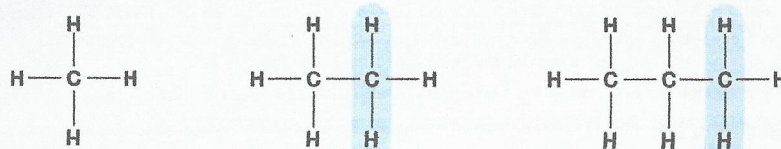
El valor experimental de la entalpía de formación del monóxido de dinitrógeno es de  $82 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Es una diferencia significativa e indica que la resonancia del monóxido de dinitrógeno está estabilizada. La diferencia entre los valores esperados y observados de la entalpía de formación es la energía de resonancia ( $88 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

### Perspectivas adicionales

### Entalpías de combustión de los alcanos

Las energías de enlace son por lo general aditivas, lo que significa que las energías de enlace específicas son aproximadamente constantes para una serie de moléculas relacionadas, por ejemplo, los alcanos y los alcoholes.

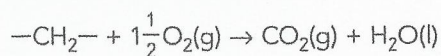
Consideremos los alcanos, un grupo de hidrocarburos derivados del metano,  $\text{CH}_4$ , mediante la adición progresiva de unidades de metileno,  $-\text{CH}_2-$  (Figura 5.39).



■ **Figura 5.39**  
Formación de alcanos  
mediante la adición  
progresiva de unidades  
de metileno,  $-\text{CH}_2-$



Si combustionan varios hidrocarburos, la adición de cada nuevo grupo de metileno es responsable de otra variación de entalpía:



La variación de entalpía,  $\Delta H$ , de este proceso se puede calcular mediante las entalpías de enlace:

Ruptura de enlaces:  $1 \times \text{C}-\text{C}$ ,  $2 \times \text{C}-\text{H}$ ,  $\frac{1}{2} \times \text{O}=\text{O}$

Creación de enlaces:  $2 \times \text{C}=\text{O}$ ,  $2 \times \text{O}-\text{H}$

Si usamos los valores de la página 11 del *Apéndice de datos de Química IB*:

Ruptura de enlaces:	$1 \times \text{C}-\text{C}$	346
	$2 \times \text{C}-\text{H}$	$2 \times 414$
	$\frac{1}{2} \times \text{O}=\text{O}$	$\frac{1}{2} \times 498$

Energía total	1921 kJ
---------------	---------

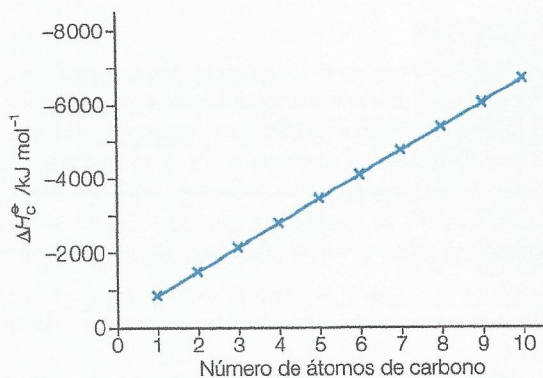
Creación de enlaces:	$2 \times \text{C}=\text{O}$	$2 \times 804$
	$2 \times \text{O}-\text{H}$	$2 \times 463$

Energía total	2534 kJ
---------------	---------

Variación de entalpía =  $\Sigma(\text{enlaces rotos}) - \Sigma(\text{enlaces creados}) = (1921) + (-2534) = -613 \text{ kJ mol}^{-1}$

Por lo que la entalpía de combustión adicional para cada unidad de metileno añadida,  $-\text{CH}_2-$ , es  $-613 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este tipo de cálculo simple predice que debe haber una relación aproximadamente lineal entre la variación de entalpía de combustión de un alcano y el número de átomos de carbono (Figura 5.40). Los valores experimentales confirman esta predicción.

■ **Figura 5.40**  
Gráfica de las entalpías normales de combustión,  $\Delta H_c^\circ$ , de los alcanos de cadena recta en función del número de átomos de carbono de la molécula



### Aplicación: Combustibles de origen fósil como fuente de energía

Un combustible es una sustancia que libera energía térmica (calor) que puede realizar un trabajo. La mayoría de los combustibles liberan esta energía durante la combustión con el oxígeno molecular. Un combustible químico ideal debe tener una serie de propiedades, incluido un valor elevado de la entalpía de combustión. En la Tabla 5.4 se incluyen las entalpías de combustión normales de algunos combustibles alternativos al petróleo. No hay una variación de entalpía normal del petróleo porque se trata de una mezcla homogénea compleja que contiene 100 compuestos, casi todos hidrocarburos, en su mayoría alcanos. Sin embargo, la variación de la entalpía normal de combustión del octano, el principal componente del petróleo, es  $-5470 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Su elevada entalpía de combustión es uno de los motivos por los que posee propiedades químicas convenientes para ser un buen combustible.



■ Tabla 5.4

Entalpías de combustión de determinados combustibles

Combustible	Componente principal	Fórmula y estado normal	$\Delta H_c^\circ$ del componente principal/kJ mol <sup>-1</sup>
Hidrógeno	Hidrógeno	H <sub>2</sub> (g)	-286
Gas natural comprimido (CNG)	90% metano	CH <sub>4</sub> (g)	-890
Gas licuado de petróleo (LPG)	95% propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-2 219
Metanol	Metanol	CH <sub>3</sub> OH(l)	-726
Alcohol	Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-1 367

Otra propiedad destacada de los combustibles es su densidad de energía (Tabla 5.5), que es la cantidad de energía térmica (calor) liberada por 1 kilogramo de combustible. La densidad de energía se calcula a partir de la entalpía normal de combustión del combustible y de la masa de un mol de dicho combustible. El petróleo tiene una densidad de energía aproximada de 46 000 kJ kg<sup>-1</sup>, lo que lo convierte en una fuente de energía concentrada. El hidrógeno líquido tiene una densidad mucho mayor que la del petróleo, pero los actuales problemas de almacenamiento en un vehículo son una de las razones por las que su uso está limitado, además de las bajas temperaturas que se necesitan para mantenerlo en estado líquido.

■ Tabla 5.5

Densidades de energía de determinados combustibles

Combustible	Fórmula	$\Delta H_c^\circ$	Masa de un mol/g	Densidad de energía/kJ kg <sup>-1</sup>
Hidrógeno	H <sub>2</sub> (g)	-286	2	143 000
Metano	CH <sub>4</sub> (g)	-890	16	27 800
Metanol	CH <sub>3</sub> OH(l)	-2 219	32	22 700
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-1 367	46	30 000

### Perspectivas adicionales

### Viabilidad de las reacciones

Hay muchos ejemplos de reacciones que son espontáneas. La inmensa mayoría de estas reacciones son exotérmicas, por lo que parece ser que la variación de entalpía,  $\Delta H$ , es una directriz fiable del sentido que sigue una reacción. No obstante, hay ejemplos de reacciones endotérmicas que tienen lugar sin necesidad de que el calor las inicie, por ejemplo, la reacción entre el ácido cítrico y una disolución de hidrogenocarbonato de sodio. Algunas sales se disuelven endotérmicamente en agua. En el Capítulo 15 se explica el concepto de un factor, la entropía, que, junto con la entalpía y la temperatura, determina si una reacción tiene lugar o no a una temperatura determinada.

## ■ Selección de preguntas de examen

### Prueba 1 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- 1 Cuando se queman completamente 0,3205 g de metanol en un calorímetro de combustión de llama lleno de agua, la temperatura de 1 × 10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup> de agua se eleva 1,5 °C. (Masa molar del metanol = 32,05 g mol<sup>-1</sup>; capacidad calorífica específica del agua = 4,18 J g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>).

¿Cuál es la expresión de la entalpía molar de combustión del metanol?

- A  $-\frac{1 \times 10^3 \times 4,18 \times 1,5 \times 32,05}{0,3205}$   
 B  $-\frac{1 \times 10^3 \times 4,18 \times (273,00 + 1,5) \times 32,05}{0,3205 \times 1 \times 10^3}$   
 C  $-\frac{1 \times 10^3 \times 4,18 \times 1,5 \times 32,05}{0,3205 \times 1 \times 10^3}$   
 D  $-\frac{0,3205 \times 1 \times 10^3}{1 \times 10^3 \times 4,18 \times 1,5 \times 32,05}$

- 2 ¿Cuál de las siguientes reacciones crees que desprende la máxima cantidad de calor?

- A C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(l) + 7O<sub>2</sub>(l) → 4CO<sub>2</sub>(g) + 6H<sub>2</sub>O(g)  
 B C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(l) + 7O<sub>2</sub>(g) → 4CO<sub>2</sub>(g) + 6H<sub>2</sub>O(g)  
 C C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(g) + 7O<sub>2</sub>(g) → 4CO<sub>2</sub>(g) + 6H<sub>2</sub>O(g)  
 D C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(g) + 7O<sub>2</sub>(g) → 4CO<sub>2</sub>(g) + 6H<sub>2</sub>O(l)

- 3 ¿Por qué la temperatura de ebullición del agua permanece constante aunque se suministre calor a una velocidad constante?

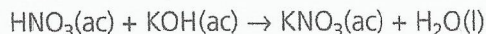
- A El calor se pierde en el entorno.  
 B El calor se emplea en romper los enlaces covalentes de las moléculas de agua.  
 C El recipiente también absorbe calor.  
 D El calor se usa para superar las fuerzas de atracción intermolecular entre las moléculas de agua.

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2005, P14

- 4 Cuando 0,050 mol de ácido nítrico reaccionan con 0,050 mol de hidróxido de potasio en agua, la temperatura del sistema aumenta 13,7 °C.



Calcula la entalpía de reacción en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

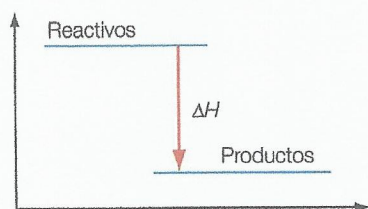


Debemos asumir que la capacidad calorífica del sistema es  $209,2 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

- A  $+57,3 \text{ kJ mol}^{-1}$       C  $-2,87 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 B  $+2,87 \text{ kJ mol}^{-1}$       D  $-57,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

- 5 ¿Qué puedes deducir sobre la estabilidad relativa de los reactivos y los productos y sobre el signo del  $\Delta H$  a partir del diagrama de nivel de entalpía siguiente?

Estabilidad relativa	Signo de $\Delta H$
A productos más estables	-
B productos más estables	+
C reactivos más estables	-
D reactivos más estables	+



Prueba 1 Nivel medio, mayo 1999, P16

- 6 A continuación se especifican las capacidades caloríficas específicas de algunos metales.

Metal	Capacidad calorífica específica ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
cobre	0,385
magnesio	1,020
mercurio	0,138
platino	0,130

Si añadimos  $100 \text{ kJ}$  de calor a  $10,0 \text{ g}$  de muestra de cada uno de los metales que se mencionan arriba (y que están todos a  $25^\circ\text{C}$ ), ¿qué metal tendrá la menor temperatura?

- A cobre      C mercurio  
 B magnesio      D platino

- 7 ¿En cuál de los siguientes procesos la variación de entalpía del enlace H-F es igual a la energía de enlace?

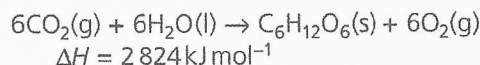
- A  $\text{H}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{HF}(\text{g})$   
 B  $\text{HF}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{F}(\text{g})$   
 C  $\frac{1}{2} \text{F}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HF}(\text{g})$   
 D  $\text{HF}(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$

- 8 Cuando una muestra de un hidrocarburo puro (punto de fusión de  $85^\circ\text{C}$ ) se enfría, se observa que la temperatura permanece constante mientras se solidifica. ¿Cuál de las afirmaciones siguientes explica esta observación?

- A El calor liberado en el cambio de estado es igual al calor que se pierde en el entorno.

- B La temperatura del sistema desciende hasta la temperatura ambiente.  
 C El sólido que se forma aísla el sistema, lo que evita la pérdida de calor.  
 D Cuando el sólido se forma se absorbe calor del entorno, con lo que la temperatura se mantiene constante.

- 9 Considera la siguiente ecuación:

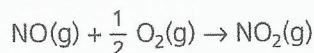


¿Cuál es la variación de entalpía asociada a la producción de  $100,0 \text{ g}$  de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ?

- A  $157 \text{ kJ}$       C  $508 \text{ kJ}$   
 B  $282 \text{ kJ}$       D  $1570 \text{ kJ}$

- 10  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g})$        $\Delta H = 180,4 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$        $\Delta H = 66,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

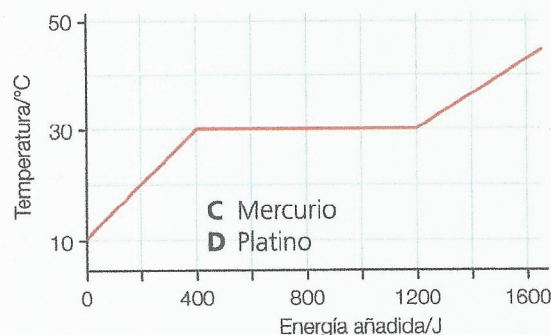
Usa los valores de la entalpía para calcular el  $\Delta H$  de la reacción:



- A  $-57 \text{ kJ mol}^{-1}$       C  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 B  $-114 \text{ kJ mol}^{-1}$       D  $114 \text{ kJ mol}^{-1}$

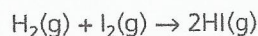
Prueba 1 Nivel medio, mayo 2000, P18

- 11 A continuación se representa la curva de calentamiento de  $10 \text{ g}$  de una sustancia. ¿Cuánta energía necesitamos para fundir completamente  $40 \text{ g}$  de la sustancia si inicialmente está a  $10^\circ\text{C}$ ?



- A  $4800 \text{ J}$       C  $1600 \text{ J}$   
 B  $2400 \text{ J}$       D  $800 \text{ J}$

- 12 Las energías de enlace del  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  y  $\text{HI}$  son, respectivamente,  $432$ ,  $149$  y  $295 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A partir de estos datos, ¿cuál es la variación de entalpía (en  $\text{kJ}$ ) de la siguiente reacción?



- A  $+9$       C  $-286$   
 B  $+286$       D  $-9$



- 13 La capacidad calorífica específica del aluminio es  $0,900 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . ¿Cuál es la variación de energía térmica, en J, cuando se calientan  $10,0 \text{ g}$  de aluminio y su temperatura aumenta de  $15,0^\circ\text{C}$  a  $35,0^\circ\text{C}$ ?

A +180                      C +1800  
B +315                      D +2637

Prueba 1 Nivel superior, mayo 2013, P14

- 14 ¿Qué reacción representa la entalpía media de enlace del enlace Si-H en el silano,  $\text{SiH}_4$ ?

A  $\frac{1}{4} \text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{4} \text{Si}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$   
B  $\frac{1}{4} \text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{4} \text{SiH}_2(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{H}_2(\text{g})$   
C  $\frac{1}{4} \text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{4} \text{Si}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$   
D  $\frac{1}{4} \text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{4} \text{Si}(\text{s}) + \text{H}(\text{g})$

- 15 ¿Cuál de las siguientes ecuaciones es la que corresponde a la variación de entalpía normal de formación del monóxido de carbono?

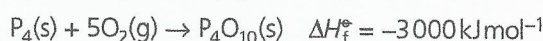
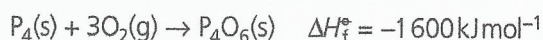
A  $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$   
B  $\text{C}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$   
C  $\text{C}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$   
D  $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$

- 16 Las entalpías de enlace del  $\text{H}_2(\text{g})$  y el  $\text{HF}(\text{g})$  son  $435 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $565 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. En la reacción  $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HF}(\text{g})$ , la entalpía de la reacción es  $-268 \text{ kJ mol}^{-1}$  de HF producido.

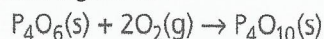
¿Cuál es la energía de enlace del  $\text{F}_2$  en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ?

A 464                      C 243  
B 138                      D 159

- 17 Los valores de la variación de entalpía normal de formación de dos óxidos de fósforo son:



¿Cuál es la variación de entalpía, en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , de la reacción siguiente?

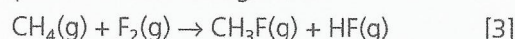


A +4600                      C -1400  
B +1400                      D -4600

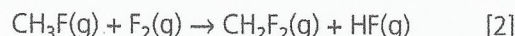
## Prueba 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- 1 a i Define el término entalpía media de enlace. [3]  
ii Explica por qué la molécula de flúor,  $\text{F}_2$ , no es el ejemplo adecuado para ilustrar el término entalpía media de enlace. [1]

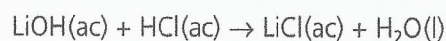
- b i Usa los valores de la página 11 del *Apéndice de datos de Química IB* para calcular la variación de entalpía de la reacción siguiente:



- ii Representa un diagrama de entalpía de la reacción. [2]  
iii Sin realizar ningún cálculo, sugiere y razona cómo se puede comparar la variación de entalpía de la siguiente reacción con la de la reacción anterior.



- 2 En una disolución acuosa, el hidróxido de litio y el ácido clorhídrico reaccionan de la manera siguiente.



Los datos siguientes corresponden a un experimento realizado para determinar la variación de entalpía normal de esta reacción.

$50,0 \text{ cm}^3$  de una disolución  $0,500 \text{ mol dm}^{-3}$  de LiOH se mezclan rápidamente en un vaso de precipitación con  $50,0 \text{ cm}^3$  de una disolución  $0,500 \text{ mol dm}^{-3}$  de HCl. Temperatura inicial de cada disolución =  $20,6^\circ\text{C}$ . Temperatura final de la mezcla =  $24,1^\circ\text{C}$ .

- a Indica y razona si la reacción es exotérmica o endotérmica. [1]  
b Explica por qué las disoluciones se mezclan rápidamente. [1]  
c Calcula la variación de entalpía de esta reacción en  $\text{kJ mol}^{-1}$  si asumimos que la capacidad calorífica específica de la disolución es la misma que la del agua. [4]  
d Identifica la mayor fuente de error en el procedimiento experimental descrito arriba. Explica cómo se puede minimizar. [2]  
e El experimento se repite pero con una concentración de HCl de  $0,520 \text{ mol dm}^{-3}$  en lugar de  $0,500 \text{ mol dm}^{-3}$ . Indica y explica cuál es la variación de temperatura. [2]

- 3 a Define el término de variación de entalpía normal de formación. [2]  
b Define el término de variación de entalpía normal de combustión. [2]  
c Enuncia la ley de Hess. [1]  
d Calcula la variación de entalpía normal de formación del propano,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , dadas las entalpías normales de combustión siguientes:

$$\Delta H_c^\circ [\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] = -2220 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_c^\circ [\text{C}_{\text{grafito}}(\text{s})] = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_c^\circ [\text{H}_2(\text{g})] = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dibuja un ciclo de energía y aplica la ley de Hess para establecer una ecuación de la variación de entalpía de formación. [4]

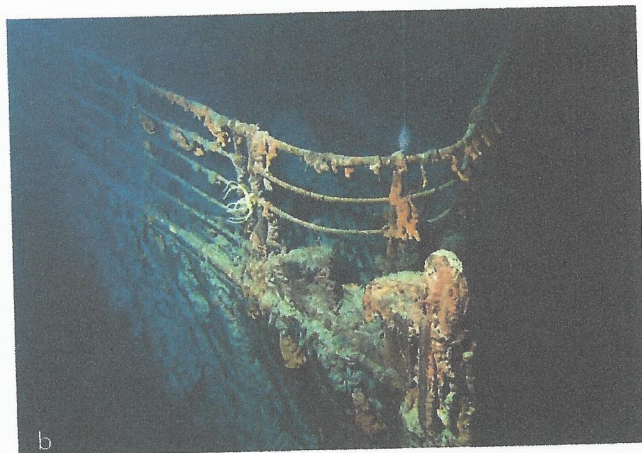
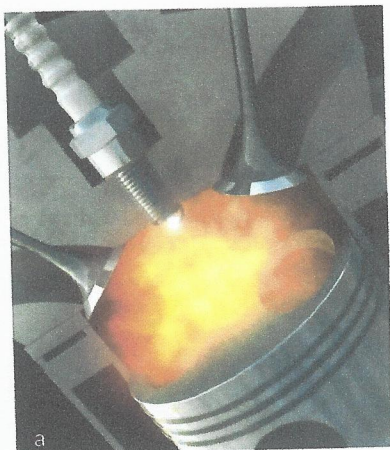


## IDEAS FUNDAMENTALES

- Cuanto mayor es la probabilidad de que las moléculas colisionen con la energía suficiente y la orientación adecuada, mayor es la velocidad de reacción.

Las reacciones químicas son cruciales en nuestras vidas. En la Figura 6.1 se ilustran dos reacciones importantes relacionadas con la oxidación. Difieren de forma significativa en cuanto a la velocidad a la que se producen; por suerte, la oxidación del hierro es un proceso relativamente lento.

■ **Figura 6.1**  
a Reacción que tiene lugar en el cilindro de un motor de gasolina; a el casco corroído del naufragado buque *Titanic*, donde la reacción de oxidación que produce la herrumbre está favorecida por el agua del mar



Las reacciones que tienen lugar en un motor de gasolina necesitan una chispa para la ignición, mientras que en un motor de gasóleo la ignición de los hidrocarburos se produce sin necesidad de una chispa porque el aumento de la compresión es suficiente para generar la reacción. Estas consideraciones nos muestran la complejidad de los factores relacionados con el control de la velocidad de una reacción química.

## 6.1 Teoría de las colisiones y velocidades de reacción

*Cuanto mayor es la probabilidad de que las moléculas colisionen con la energía suficiente y la orientación adecuada, mayor es la velocidad de reacción*

La rama de la química relacionada con las velocidades de reacción y la secuencia de etapas fundamentales con las que se produce una reacción química se denomina **cinética de reacción** o **cinética química**. El estudio de la cinética permite a los químicos:

- determinar la rapidez con la que se producirá una reacción
- determinar las condiciones necesarias para una determinada velocidad de reacción
- proponer un mecanismo de reacción.

### Naturaleza de la ciencia

#### La confluencia de ideas y el principio de la navaja de Occam

No podemos ver las reacciones que tienen lugar entre los átomos y las moléculas, pero sí podemos construir una teoría de las interacciones que se producen en el marco de un modelo global de la naturaleza de la materia.

Si partimos de la base de haber desarrollado la teoría atómica de la materia como modelo de trabajo para explicar la composición de la materia, es relativamente fácil dar un paso más para pensar en los pasos esenciales que deben tener lugar para que una reacción se produzca. El requisito más evidente es que las partículas (ya sean átomos, moléculas o iones) se deben encontrar (o colisionar).

Si aceptamos a continuación que durante el transcurso de una reacción los átomos implicados «cambian de pareja» para formar nuevas sustancias, debemos aceptar que se deben romper algunos enlaces para que puedan tener lugar los nuevos emparejamientos. La ruptura de enlaces es un proceso que requiere energía, por tanto, llegamos a los inicios del concepto de energía de activación.

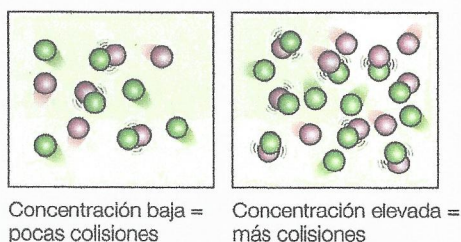


Las consideraciones anteriores ilustran el proceso de convergencia de las ideas científicas para desarrollar un modelo cada vez más sofisticado de la naturaleza del mundo submicroscópico. El principio de la navaja de Occam, que insiste en la búsqueda de la opción o explicación más simple, puede resultar útil en el desarrollo de una teoría científica y podemos ver su pertinencia en el modelo que hemos desarrollado como base de la cinética de reacciones. No obstante, debemos ser cuidadosos a la hora de aplicar la «navaja», ya que puede que no sea la única consideración a tener en cuenta. En realidad, la base de las ideas que estamos considerando, la teoría atómica de Dalton, fue rechazada inicialmente por Ernst Mach y los positivistas lógicos con el argumento de que era demasiado compleja. La teoría no gozó de aceptación general hasta que se realizaron observaciones sobre el movimiento browniano y Einstein propuso una explicación para este fenómeno.

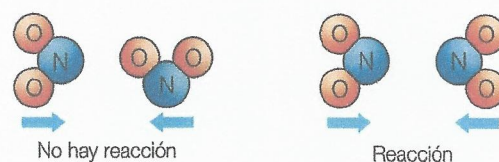
## Teoría de las colisiones

La **teoría de las colisiones** simples establece que para que tenga lugar una reacción química se deben cumplir los requisitos siguientes:

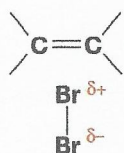
- Los reactivos (iones, átomos o moléculas) deben colisionar físicamente y estar en contacto directo (Figura 6.2).
- Los **factores estéricos** desempeñan un papel importante en el caso de muchas moléculas de reactivos: las moléculas deben colisionar en las posiciones relativas correctas para que sus átomos reactivos o sus grupos funcionales estén alineados, lo que se conoce como geometría de colisión (Figura 6.3).



■ **Figura 6.2** Las partículas deben colisionar para que se produzca la reacción. Cualquier factor que aumente la frecuencia de colisión aumentará también la velocidad de reacción



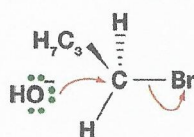
■ **Figura 6.3** Para que dos moléculas de dióxido de nitrógeno que se aproximan con suficiente energía cinética para superar la barrera de la energía de activación formen tetraóxido de dinitrógeno, deben colisionar en la orientación adecuada



■ **Figura 6.4** Una molécula de bromo experimenta polarización cuando se aproxima a una molécula de eteno

Podemos encontrar un ejemplo de la influencia de los factores estéricos en la brominación del eteno (Figura 6.4), en la que la molécula de bromo debe aproximarse al enlace pi del doble enlace «de perfil» (Capítulo 20).

La química orgánica ofrece otro ejemplo (Capítulo 20) en la reacción entre las moléculas de 1-bromobutano y los iones hidróxido. Este mecanismo se conoce como mecanismo  $S_N2$ , y para que la colisión tenga éxito el ion hidróxido se debe aproximar al átomo de carbono desde atrás, lo que se conoce como ataque trasero (Figura 6.5).



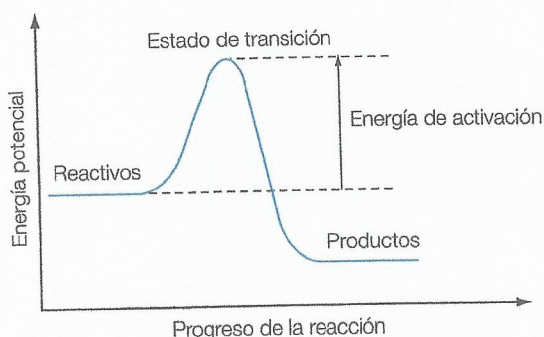
■ **Figura 6.5** Ataque trasero de un ion hidróxido sobre un átomo de carbono de una molécula de 1-bromobutano

- No todas las colisiones tienen lugar aunque las partículas estén orientadas correctamente. Para que una reacción se produzca, se deben romper algunos enlaces y para ello se necesita energía. Cada una de las partículas que colisionan debe viajar con la velocidad suficiente como para que cuando colisione todavía le quede bastante energía cinética para permitir que se produzca la reacción. Esta cantidad fija de energía cinética que necesita la partícula se emplea en vencer la «barrera de energía» endotérmica (véase la Figura 6.6) y su valor se denomina **energía de activación** ( $E_a$ ).

La energía de activación es la cantidad mínima de energía cinética que deben tener las partículas en colisión para que esta dé lugar a una reacción. Es la energía necesaria para vencer la repulsión e iniciar la redistribución de los enlaces para generar las moléculas de producto.

Los valores de las alturas de la barrera varían ampliamente entre las diversas reacciones químicas y controlan la rapidez con la que tienen lugar las reacciones y la respuesta de sus velocidades a las variaciones de temperatura. (La mayoría de reacciones comportan un cierto número de etapas y es posible que la energía de activación no se corresponda con ninguna de las alturas de las barreras de energía de activación individuales. Se trata de un concepto que se aplica más bien a las etapas elementales individuales de una reacción con varias etapas).

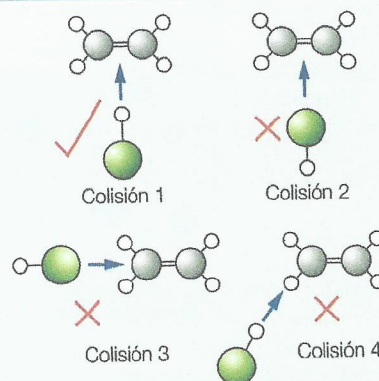




■ **Figura 6.6**

Conceptos de altura de la barrera y energía de activación (para una reacción exotérmica)

- 1 En la Figura 6.6 se representa un diagrama energético correspondiente a una reacción exotérmica. Dibuja esquemáticamente el perfil energético para una reacción endotérmica.
- 2 En la Figura 6.7 se representan algunas de las posibles orientaciones de las colisiones entre las moléculas de eteno y de cloruro de hidrógeno. Solo una de las posibilidades representadas (la colisión 1) acaba produciéndose. Explica por qué es justamente esta colisión la que se produce y no las demás. (Deberías tener en cuenta la orientación y la polarización de las moléculas que interactúan.)



■ **Figura 6.7** Algunas de las posibles orientaciones de las colisiones entre las moléculas de eteno y de cloruro de hidrógeno



## ■ Factores que afectan a la velocidad de reacción

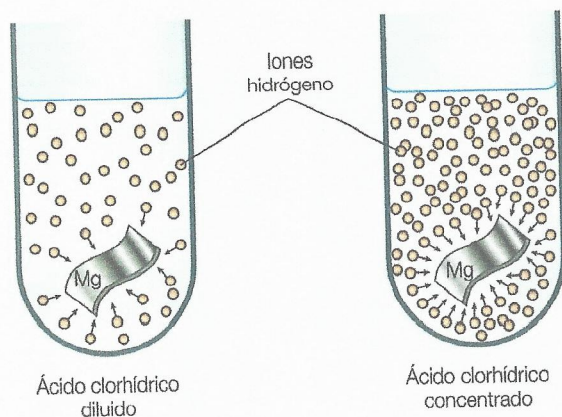
Como ya hemos discutido y establecido las ideas fundamentales de la teoría de colisiones, podemos empezar a deducir cuáles son los factores que podrían afectar a la velocidad de una reacción dada. Esencialmente, cualquier cambio en las condiciones que aumente la frecuencia de colisión se traducirá en una velocidad de reacción más elevada. ¿Cuáles son los cambios que hacen que las partículas colisionen con mayor frecuencia y con más energía? Vamos a considerar los cambios en la concentración (o en la presión, si tratamos con gases), la temperatura, la luz, el tamaño de las partículas de los sólidos asociados y la posible introducción de un catalizador.

### Concentración

El término concentración hace referencia al número de partículas presentes en un volumen concreto de disolución. En general se expresa en moles por decímetro cúbico ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) (Capítulo 1).

*Por regla general*, cuanto mayor es la concentración de los reactivos (A y B), mayor es la velocidad de reacción. Esto es así porque al aumentar la concentración de los reactivos (A y B), aumenta a su vez el número de colisiones entre las partículas de A y B y, por tanto, aumenta la velocidad de reacción (Figuras 6.2 y 6.8). En concreto, si duplicamos la concentración de uno de los reactivos a menudo se duplica la velocidad de reacción porque la velocidad de las colisiones asociadas a este reactivo se ha duplicado.

Esto último también explica por qué observamos la mayor velocidad de reacción en cuanto mezclamos las disoluciones de reacción, es decir, cuando sus concentraciones son más elevadas. A medida que la reacción se va produciendo, las concentraciones de los reactivos presentes disminuyen y la velocidad de reacción disminuye porque



■ **Figura 6.8** Efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción entre el magnesio y el ácido clorhídrico (iones hidrógeno)

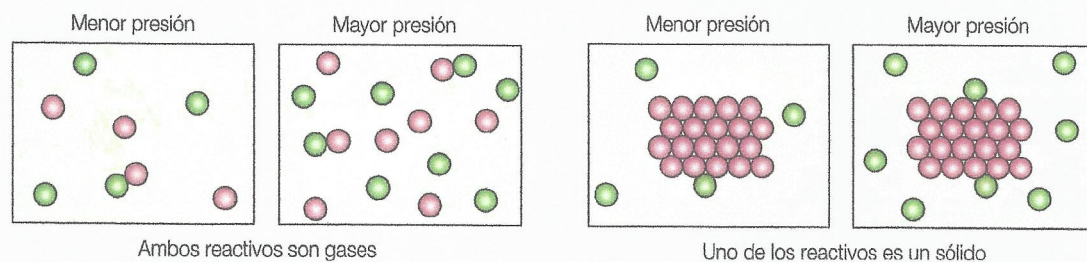


hay cada vez menos colisiones. Esta predicción experimental es la que observamos en la práctica, tal como veremos más adelante en este capítulo.

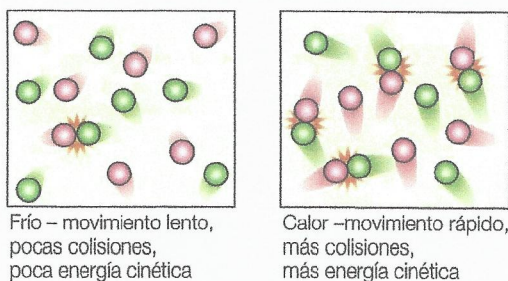
## Presión

Cuando uno o más de uno de los reactivos son gases, un aumento de la presión puede llevar a un aumento de la velocidad de reacción (siempre que el ordenamiento –véase el Capítulo 16– sea positivo). El aumento de la presión fuerza a las partículas a acercarse, lo que provoca un aumento de la velocidad de colisión y, por tanto, un aumento de la velocidad de reacción.

Un aumento de la presión se puede ver como un aumento de la «concentración», ya que hay más moléculas de gas presentes en un volumen determinado de espacio (Figura 6.9). Los líquidos y los sólidos experimentan poco cambio de volumen cuando aumenta la presión (Capítulo 1), por tanto, sus velocidades de reacción se ven poco afectadas por los cambios de presión.



■ **Figura 6.9** Efecto de la presión en reacciones entre gases y en reacciones entre un gas y un sólido



■ **Figura 6.10** Efecto de la temperatura sobre las moléculas gaseosas

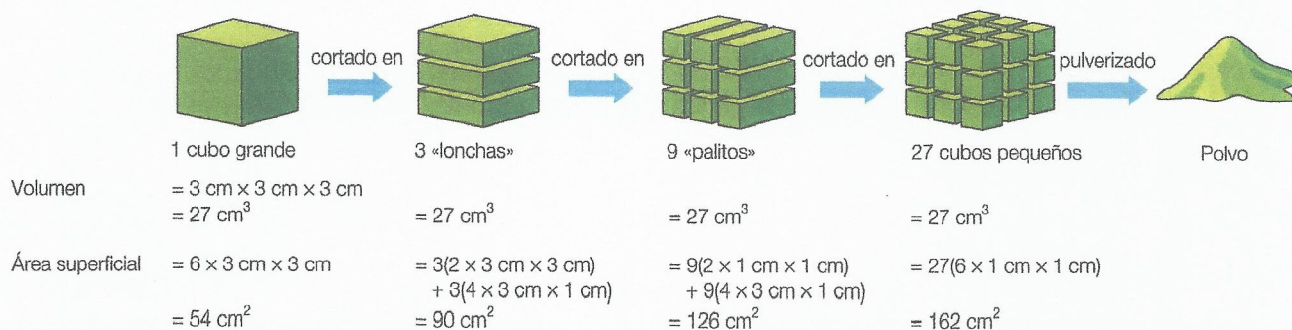
## Temperatura

Cuando las partículas de los gases, los sólidos o las disoluciones se calientan, se mueven con velocidades mayores, lo que tiene dos consecuencias: en primer lugar, las partículas recorren distancias mayores en un tiempo determinado y, por tanto, se ven envueltas en más colisiones, lo que provoca un aumento de la velocidad de reacción (Figura 6.10). En consecuencia, las partículas colisionan más a menudo. En segundo lugar y más importante, cuando la temperatura aumenta, también lo hace la proporción de especies que colisionan con energías cinéticas iguales o superiores a la barrera de energía.

Frecuentemente, un aumento de 10 °C duplica aproximadamente la velocidad de reacción inicial. Esta relación es una simplificación que funciona en general para reacciones con una energía de activación de unos 50 kJ mol<sup>-1</sup> y que se llevan a cabo a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Sin embargo, no funciona para todas las reacciones y para todas las temperaturas (Capítulo 16).

## Tamaño de las partículas

Cuando uno de los reactivos es un sólido, la reacción tiene lugar sobre la superficie del sólido. Si este se rompe en fragmentos más pequeños o partículas, el área superficial aumenta, lo que proporciona un área mayor sobre la que se pueden producir colisiones (véase la Figura 6.11). El efecto es similar a un aumento de concentración porque hay una mayor superficie reactiva expuesta para la misma masa de sólido.



■ **Figura 6.11** Efecto del tamaño de las partículas sobre el área superficial de un reactivo sólido



Veremos que esta idea no solo es importante para un reactivo sólido, sino también para la eficacia de un catalizador sólido. Muchos importantes catalizadores industriales son sólidos y las reacciones que catalizan se producen sobre la superficie del catalizador.

### Enlace con la teoría del conocimiento

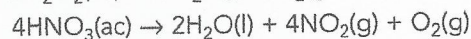
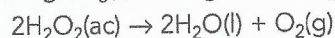
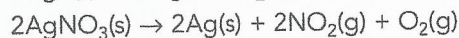
*¿Qué papel desempeña el razonamiento deductivo en la ciencia?*

¿Cómo pasamos de los resultados de algunos experimentos concretos a sugerir una regla general? Por ejemplo, ¿cómo sabemos que, en una nueva reacción, una con la que no nos hayamos encontrado antes, un aumento de la temperatura se traducirá en un aumento de la velocidad de reacción? Es el razonamiento inductivo el que nos otorga este convencimiento. El razonamiento inductivo es una herramienta fundamental de los científicos y nos permite generalizar a partir de lo particular. Si llevamos a cabo una serie de experimentos en los que el resultado es que un aumento de la temperatura conduce a un aumento de la velocidad de reacción, postulamos una ley general que afirma que eso es lo que ocurre en todas las reacciones. La ley general sigue siendo válida hasta que sea refutada por experimentos posteriores.

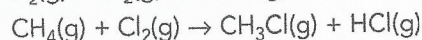
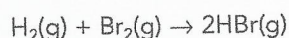
Los filósofos empiristas, como David Hume, afirmaban que no podemos generalizar desde lo particular (el hecho de que el Sol haya salido todos los días en el pasado no demuestra que necesariamente tenga que salir mañana). Sin embargo, aceptamos que existe una uniformidad en la naturaleza y no podemos imaginar una situación normal en la que no fuera cierto.

### Luz

Curiosamente, las velocidades de algunas reacciones aumentan de forma significativa con la exposición a la luz solar. El motivo es que la energía de la luz visible o la ultravioleta rompe enlaces de la molécula o moléculas del reactivo. Por ejemplo, los haluros de plata (Capítulo 3), el nitrato de plata, el peróxido de hidrógeno y el ácido nítrico son **fotosensibles** y experimentan una descomposición parcial (para formar radicales, a menudo en forma de átomos reactivos) en presencia de luz solar.



Las mezclas de hidrógeno y bromo, o de metano y cloro (Capítulo 10), no reaccionan en la oscuridad, pero en presencia de luz tiene lugar una reacción muy rápida.



En la Tabla 6.1 se resumen los efectos de los distintos factores sobre la velocidad de reacción.

El concepto de ordenamiento de reacción se estudia en el Capítulo 16.

Factor	Reacciones afectadas	Cambio realizado en las condiciones	Efecto habitual sobre la velocidad de reacción inicial
Temperatura	Todas	Aumento	Aumento
		Aumento de 10 K	Se duplica aproximadamente
Concentración	Todas	Aumento	Por lo general, aumento (excepto en las de orden cero)
		Duplicación de la concentración de uno de los reactivos	Por lo general se duplica exactamente (si es de primer orden)
Luz	En general las que comportan reacciones de mezclas de gases, incluidos los halógenos	Reacción bajo la luz solar o la luz ultravioleta	Aumento muy elevado
Tamaño de las partículas	Reacciones en las que aparecen sólidos y líquidos, sólidos y gases o mezclas de gases	Pulverización del sólido, que da lugar a un gran aumento del área superficial	Aumento muy elevado

■ **Tabla 6.1** Resumen de los factores que afectan a las velocidades de reacción

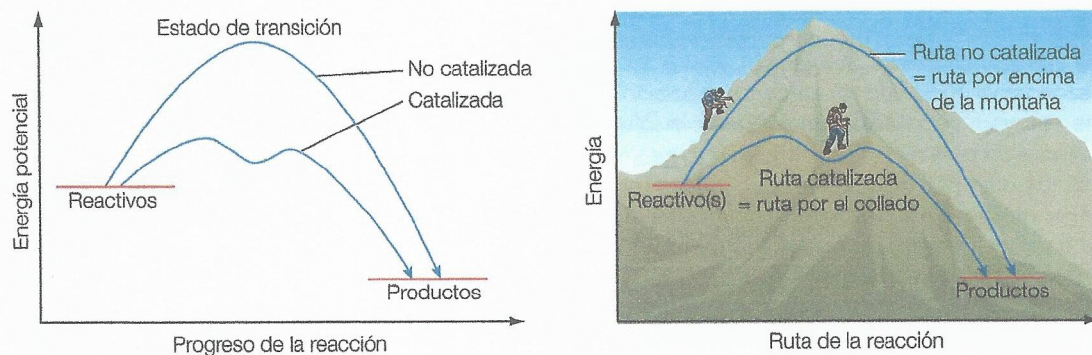


## Aplicación: Los catalizadores

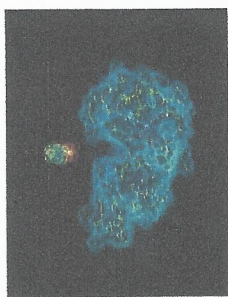
Un **catalizador** es una sustancia que puede aumentar la velocidad de una reacción aunque permanece invariable desde el punto de vista químico al final de la reacción. Los catalizadores son importantes en muchos procesos industriales y son, frecuentemente, metales de transición o sus compuestos (véanse los Capítulos 3, 13 y 23). Los catalizadores aumentan la velocidad de las reacciones por el hecho de proporcionar una nueva ruta alternativa o **mecanismo** de reacción cuya energía es menor que la de la ruta no catalizada (Figura 6.12a). (Esta afirmación no deja de ser una simplificación, porque la mayoría de las reacciones consisten en diversas etapas, cada una de ellas con su propia energía de activación asociada.) Hay dos tipos de catalizadores: los homogéneos y los heterogéneos (Capítulo 16).

Debemos ser cautelosos a la hora de definir la acción de un catalizador. Es importante remarcar que un catalizador ofrece una ruta alternativa con una menor energía de activación y *no* rebaja la energía de activación de la reacción no catalizada. La analogía del paso de la montaña (Figura 6.12 b) ayuda a ilustrar este punto: ¡tomar la ruta alternativa no ayuda a rebajar la montaña!

Los catalizadores aumentan tanto las velocidades de las reacciones reversibles como las de las irreversibles, y *no* alteran la posición de equilibrio (Capítulo 7), sino que únicamente aumentan la velocidad a la que se alcanza este equilibrio. En otras palabras, la presencia de un catalizador no aumenta el rendimiento de la reacción en cuanto a la obtención de más producto, sino que aumenta la velocidad de esta producción. Eso es debido a que el catalizador rebaja la barrera de energía de activación,  $E_a$ , tanto para las reacciones directas como para las inversas, aumentando su velocidad en un mismo grado. (Este efecto de los catalizadores sobre las barreras energéticas directas e inversas se conoce como principio de la reversibilidad microscópica.) Así, para encontrar un buen catalizador para una determinada reacción basta con buscar un buen catalizador para la reacción inversa.



■ **Figura 6.12** a Diagrama del nivel de entalpía general de una reacción exotérmica en caso de estar catalizada y no catalizada. b Analogía del «paso de la montaña» para el mecanismo de la acción catalizadora en el que se subraya la idea de la creación de una ruta de reacción alternativa



■ **Figura 6.13**  
Modelo informático mediante el que se representa una molécula de pequeño tamaño que penetra en el centro activo de una molécula de proteína

Los catalizadores, sin embargo, no tienen efecto sobre aquellas reacciones que no son espontáneas desde el punto de vista termodinámico; en otras palabras, no pueden catalizar reacciones que no son favorables desde el punto de vista energético. El motivo es que los catalizadores *no* alteran la variación de entalpía,  $\Delta H$ , o la variación de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$  (Capítulo 15), que tiene lugar durante la reacción.

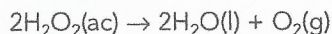
Los catalizadores biológicos se llaman enzimas (Capítulo 23 de la página web que acompaña a este libro) y están constituidos por proteínas, a menudo asociadas con iones metálicos. Una sustancia que hace disminuir la velocidad de una reacción se denomina **inhibidor**. Ejemplo de inhibidor es el compuesto «antidetona», tetraetil de plomo(IV), que se utilizaba para impedir la ignición prematura de los compuestos volátiles de la gasolina «con plomo», aunque en la actualidad su uso está prohibido en la mayoría de países (Capítulo 10). Se conocen muchos inhibidores específicos y generales de las enzimas: muchos gases neurotóxicos y venenos, por ejemplo los cianuros, funcionan como inhibidores de enzimas, a menudo interactuando con el centro activo de la enzima (Figura 6.13).

Los catalizadores se emplean de manera habitual en la industria química: uno de los ejemplos es el hierro finamente dividido que se utiliza como catalizador en el proceso de Haber para obtener amoníaco, y el platino que se utiliza como catalizador en el proceso de contacto (Capítulo 7). El catalizador Ziegler-Natta, un catalizador organometálico complejo, se emplea en la producción de polímeros sintetizados a partir de los alquenos (Capítulo 22 de la página web que acompaña a este libro). La búsqueda de nuevos catalizadores para los procesos industriales y comerciales ha aumentado de ritmo en los últimos años gracias al énfasis moderno en la «química verde». Las enzimas

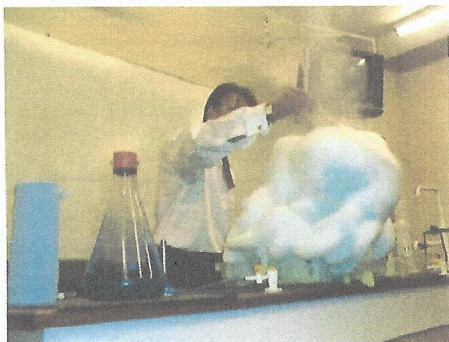


deben parte de su importancia en los sistemas biológicos al hecho de que permiten que las reacciones químicas tengan lugar en condiciones favorables y lo mismo podemos decir desde el punto de vista industrial. El empleo de catalizadores permite que las reacciones se produzcan incluso en condiciones más favorables, que son más viables desde el punto de vista económico e intrínsecamente más seguras.

El peróxido de hidrógeno acuoso se descompone en agua y oxígeno y el óxido de manganeso(IV) («dióxido de manganeso») actúa como catalizador (Figura 6.14):



El dióxido de manganeso insoluble se puede filtrar, lavar y secar antes de ser reutilizado como catalizador. La descomposición del peróxido de hidrógeno también se puede demostrar experimentalmente utilizando trozos de hígado fresco finamente picado o sangre, que liberan la enzima catalasa (Capítulo 23 de la página web que acompaña a este libro).



■ **Figura 6.14** La producción de una espuma rellena de oxígeno a partir del óxido de manganeso(IV) cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno (fíjate en que la persona que hace la demostración debería llevar bata de laboratorio)

Otro ejemplo de catálisis lo tenemos en la oxidación del tartrato de potasio y sodio (ácido 2,3-dihidroxibutanodioico de potasio y sodio) mediante una disolución de peróxido de hidrógeno para dar lugar a una mezcla de gases de oxígeno y dióxido de carbono. La reacción está catalizada por el cloruro de cobalto(II). A medida que avanza el experimento, el color rosa de los iones de cobalto(II) acuoso cambia a color verde, lo que revela la presencia de un complejo intermedio de cobalto(III), antes de revertir al color rosa original, lo que indica que se ha producido una «regeneración» del catalizador (Figura 6.15). Estas dos reacciones ilustran los dos tipos de catálisis: la homogénea y la heterogénea (Capítulo 16).



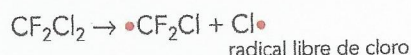
■ **Figura 6.15** Reacción entre los iones tartrato y el peróxido de hidrógeno en presencia de iones de cobalto(II), que actúan como catalizadores. La disolución rosa de la izquierda contiene iones de cobalto(II), la disolución verde del centro contiene un complejo intermedio temporal con iones de cobalto(III) y la disolución rosa de la derecha contiene iones de cobalto(II) regenerados



### Papel que desempeñan los CFC en la destrucción de la capa de ozono

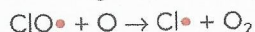
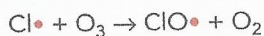
Uno de los ejemplos de ciclo catalítico que ha tenido graves consecuencias medioambientales es el papel que desempeñan los clorofluorocarbonos (CFC) en el fenómeno conocido como debilitamiento de la capa de ozono en las capas superiores de la atmósfera, en especial sobre los polos terrestres. La preocupación surgió tras la detección del «agujero de ozono» antártico y la identificación de los clorofluorocarbonos empleados en aerosoles, frigoríficos e instalaciones de aire acondicionado como mediadores de este debilitamiento.

Los clorofluorocarbonos son compuestos muy estables y su liberación en las capas inferiores de la atmósfera supone que pueden sobrevivir intactos hasta llegar a las capas superiores de la atmósfera, donde, bajo la influencia de la potente radiación UV, se descomponen para producir radicales libres de cloro (átomos de cloro muy energéticos) (Capítulo 5):





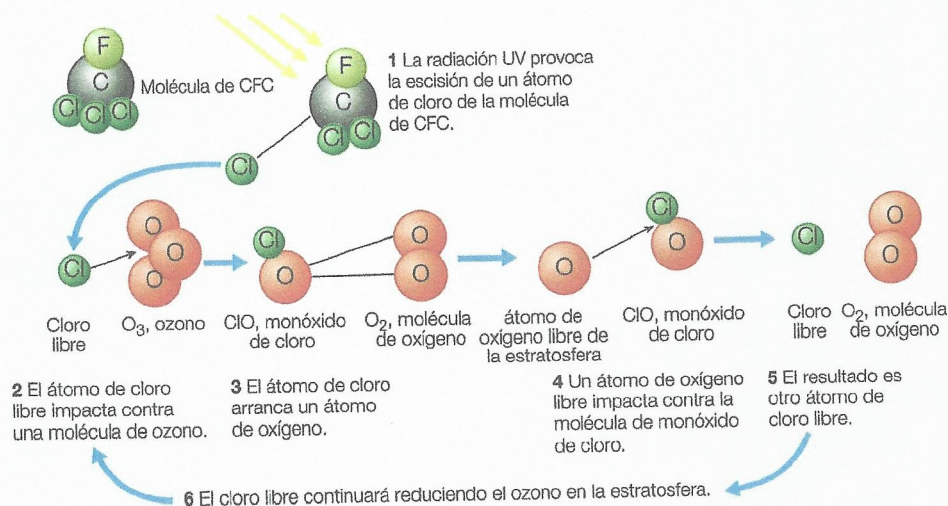
Estos radicales libres de cloro altamente reactivos actúan como catalizadores de la ruptura del ozono en moléculas de oxígeno diatómico. El ciclo catalítico se puede representar mediante las ecuaciones siguientes (véase la Figura 6.16).



Los átomos de oxígeno libre se encuentran presentes a causa de la acción de la radiación UV sobre el oxígeno molecular y forman parte de la generación normal de ozono en las capas superiores de la atmósfera.

■ Figura 6.16

Ciclo catalítico asociado a la destrucción de la capa de ozono

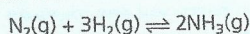


Fíjate en que el radical libre de cloro se regenera en este ciclo. Se trata de un ciclo catalítico, también denominado reacción en cadena, para el que se estima que un único radical libre de cloro puede eliminar cerca de 1 millón de moléculas de ozono. La reacción global es:

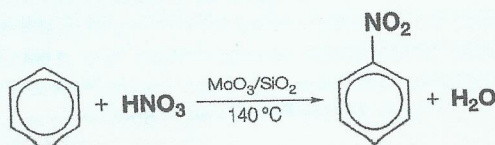


La detección del debilitamiento de la capa de ozono por parte de compuestos como los clorofluorocarbonos llevó a la firma del Protocolo de Montreal en 1987 y este condujo al cese de la producción de CFC y a la búsqueda de sustitutos de estos compuestos. Este seguimiento del protocolo se puede considerar el ejemplo más exitoso de cooperación internacional en respuesta a un problema medioambiental nunca visto hasta la fecha. Las predicciones dicen que la capa de ozono puede estar entrando en vía de recuperación, aunque actualmente se estima que no se habrá recuperado totalmente hasta 2060-2070. Este ejemplo de cooperación internacional es un modelo positivo para los pasos necesarios a la hora de lidiar con otros problemas medioambientales más graves y significativos.

- 3 En el proceso de Haber (que se utiliza en la industria para la producción de amoníaco) se emplea una reacción exotérmica.



- Representa esquemáticamente el perfil de entalpía del proceso de Haber en ausencia de catalizador.
  - Representa esquemáticamente sobre el mismo diagrama el perfil de entalpía del proceso en presencia de catalizador.
  - Identifica la energía de activación sobre uno de los perfiles.
- 4 La energía de activación de la descomposición no catalizada del amoníaco en sus elementos es  $+335 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- La entalpia de reacción de esta descomposición es  $+92 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcula la energía de activación de la formación no catalizada de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. Incluye en tu respuesta un esquema del perfil de energía.
  - Si se introduce un catalizador, como el hierro o el tungsteno, la energía de activación se altera. Explica cómo cambiará.
- 5 El método «tradicional» de nitración del benceno implica el uso de ácido nítrico concentrado y ácido sulfúrico concentrado a unos  $55^\circ\text{C}$ . El producto obtenido es nitrobenceno.
- En el método de nitración de la «química verde» se emplea ácido nítrico diluido y un catalizador de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{SiO}_2$  a  $140^\circ\text{C}$  para obtener el mismo producto.



- ¿Qué nombres otorga la nomenclatura sistemática a las dos sustancias químicas que forman el catalizador en el segundo método?
- Indica dos motivos por los que el segundo método se considera «más verde» que el método tradicional y una ruta en la que el uso del catalizador de  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  es menos «verde».





## Distribución de Maxwell-Boltzmann

Tanto los cálculos teóricos como las medidas experimentales sugieren que las energías cinéticas de las moléculas de gas de un gas ideal están distribuidas a lo largo de un intervalo conocido

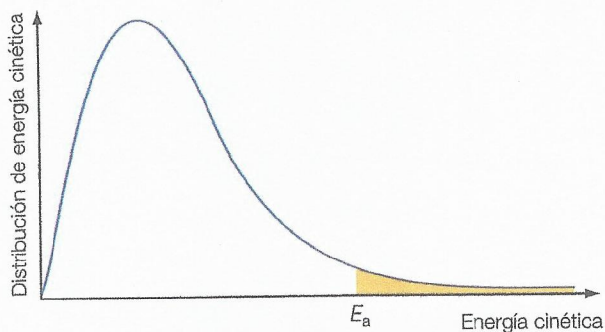
como **distribución de Maxwell-Boltzmann** (véase la Figura 6.17). En las partículas de las disoluciones y los líquidos encontramos distribuciones de las energías cinéticas similares. La consideración de las características de este análisis de las energías que poseen las partículas añade todavía más peso al razonamiento que hay tras la teoría de las colisiones. La clave consiste en recordar que la energía de activación,  $E_a$ , se define como la cantidad mínima de energía cinética que necesitan las moléculas en colisión para reaccionar.

El área total bajo la curva es directamente proporcional al número total de moléculas, y el área bajo cualquier porción de la curva es directamente proporcional al número de moléculas con energías cinéticas en ese rango. Cuando aumenta la temperatura de un gas, un líquido o una disolución, se produce una serie de cambios en la forma de la distribución de Maxwell-Boltzmann (véase la Figura 6.18):

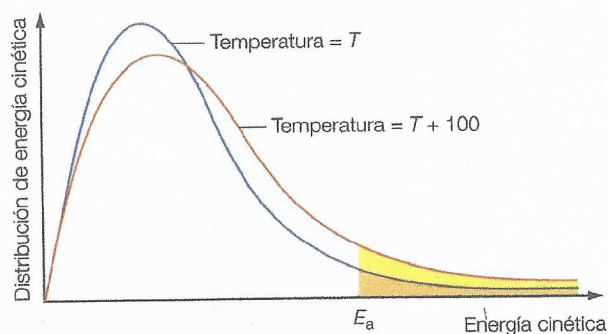
- El máximo de la curva se desplaza hacia la derecha, por tanto el valor más probable de la energía cinética de las moléculas aumenta.
- La curva se aplana, de manera que el área bajo la curva (y, por tanto, el número total de moléculas) permanece constante.
- El área bajo la curva a partir de la energía de activación,  $E_a$ , aumenta. Esto significa que a temperaturas más elevadas hay un mayor porcentaje de moléculas con energías iguales o superiores a la energía de activación,  $E_a$ .

La temperatura es una medida de la energía cinética media de las partículas de una sustancia. Cuando la temperatura aumenta, la velocidad de colisión aumenta porque las velocidades medias de las partículas del gas, el líquido o la disolución aumentan. No obstante, este aumento tiene solo un efecto menor sobre la velocidad de reacción y no puede explicar el rápido aumento de la velocidad de reacción cuando aumenta la temperatura. Para muchas reacciones, cuando la temperatura de los reactivos aumenta 10 °C, la velocidad de colisión aumenta del orden de un 2%, pero la velocidad de reacción aumenta del orden de un 100% debido al aumento del número de moléculas que poseen energías superiores a la energía de activación.

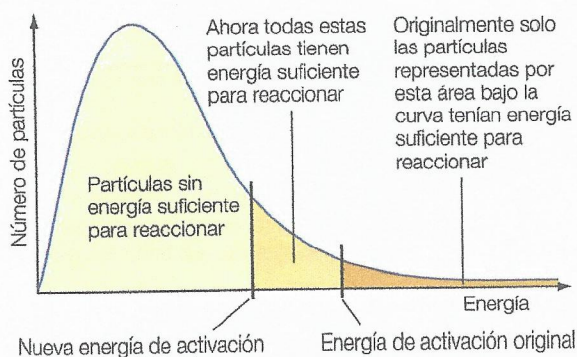
El hecho de considerar una distribución de Maxwell-Boltzmann para las energías cinéticas de las partículas de una muestra también nos ayuda a interpretar la acción del catalizador como acelerador de una reacción química (Figura 6.19). El catalizador actúa permitiendo que la reacción tenga lugar a través de una ruta alternativa cuya energía de activación es menor, lo cual supone que la proporción de partículas de la muestra con energía suficiente para reaccionar en colisión aumenta.



■ **Figura 6.17** Distribución de Maxwell-Boltzmann para las energías cinéticas de un gas ideal



■ **Figura 6.18** Distribución de Maxwell-Boltzmann para las energías cinéticas de una disolución o de un gas a dos temperaturas distintas



■ **Figura 6.19** Distribución de Maxwell-Boltzmann para las energías cinéticas en la que se muestra el efecto de la menor energía de activación correspondiente a la nueva ruta catalizada sobre la proporción de partículas con energía suficiente para reaccionar

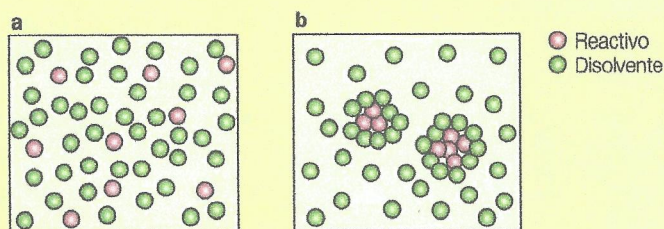


## Enlace con la teoría del conocimiento

### Comprobar la teoría

La teoría de las colisiones es una teoría muy útil no solo en el sentido de que ha ofrecido una nueva perspectiva sobre la naturaleza de las reacciones químicas, sino también porque se trata de una teoría que se puede comprobar fácilmente. La ventaja de una teoría científica es que se puede comprobar y refutar experimentalmente. Hasta la fecha, la teoría de las colisiones ha sido corroborada por los datos experimentales pero si se obtuvieran nuevos datos que no se pudieran explicar mediante esta teoría, habría que modificarla o bien descartarla en favor de una nueva teoría que sí pudiera explicar todos los resultados experimentales. En la actualidad, la teoría de las colisiones ofrece la mejor explicación de los datos experimentales obtenidos hasta ahora (a este nivel de trabajo). Debemos tener en cuenta, sin embargo, que no hemos comenzado a distinguir entre reacciones elementales y reacciones complejas, que tienen lugar en varias etapas. Las reacciones complejas se estudian en el Capítulo 16 con la introducción de la idea de etapa determinante de la velocidad en una secuencia de etapas. Tenemos, en este caso, un ejemplo de cómo se puede modificar la teoría para explicar situaciones más complejas. Fíjate en que las reacciones unimoleculares son aparentemente una excepción que requiere un tratamiento especial.

De hecho, la teoría de las colisiones simples se puede modificar y ampliar al caso de las reacciones que tienen lugar en una disolución. En las disoluciones, que contienen moléculas e iones disueltos en lugar de simples moléculas o átomos, las interacciones se denominan encuentros y no colisiones. Cabría esperar que las tasas de encuentros fueran menores que las frecuencias de colisión porque las moléculas de disolvente reducen la velocidad de colisión entre los reactivos. No obstante, cuando las moléculas están atrapadas en una «jaula» temporal de moléculas de disolvente, los encuentros pueden llegar a ser más probables que las colisiones (Figura 6.20).



■ **Figura 6.20** Efecto de una «jaula» de disolvente sobre la velocidad de reacción en un disolvente

- 6
  - a Esboza una gráfica para representar la distribución de Maxwell-Boltzmann de energías moleculares de una muestra de gas. Asegúrate de haber rotulado los ejes.
  - b ¿Qué es la energía de activación de una reacción?
  - c Sombrea un área sobre la gráfica anterior que represente la proporción de moléculas capaces de reaccionar.
  - d Marca sobre la gráfica un posible valor de la energía de activación para la misma reacción en presencia de un catalizador.
  - e Sombrea un área sobre la gráfica que represente el número de moléculas adicionales capaces de reaccionar gracias al catalizador.
  - f Dibuja sobre la gráfica una segunda curva que represente la distribución de energías para la misma muestra a una temperatura ligeramente superior.
- 7
  - a Explica por qué los gases reaccionan más rápidamente cuando la presión es más elevada.
  - b Explica por qué los reactivos de una disolución reaccionan más rápidamente cuando la concentración es más elevada.
  - c Explica por qué los sólidos divididos en trozos más pequeños reaccionan más rápidamente que los trozos grandes de la misma masa de sólido.
  - d Explica por qué el aumento de la temperatura incrementa a su vez la velocidad de reacción.

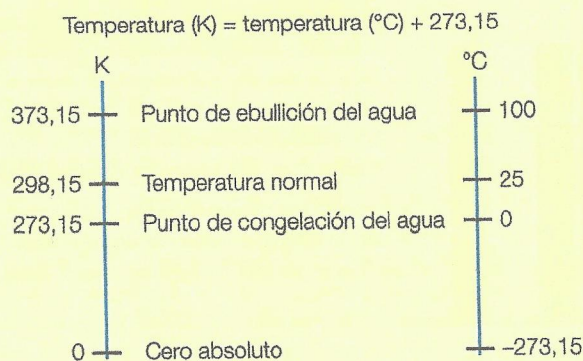
## Enlace con la teoría del conocimiento

### Temperatura absoluta y escalas de temperatura

El concepto de **cero absoluto** es muy útil porque nos ofrece un punto de referencia en el que la energía cinética de traslación de las partículas es cero (el origen del eje x de las curvas de distribución de Maxwell-Boltzmann). En el cero absoluto, una sustancia no tiene energía térmica transferible y el movimiento de las partículas es mínimo. Además, es el punto en el que un gas ideal a presión constante alcanzaría un volumen igual a cero (véase el Capítulo 1). La **escala Kelvin** de temperatura asigna el valor cero (0) al cero absoluto y, por tanto, nos da una medida numérica práctica del nivel de energía cinética de una muestra. La escala Kelvin es una escala de temperatura termodinámica absoluta medida en kelvins (K). El hecho de que sea una unidad de medida absoluta significa que los valores se pueden manipular algebraicamente: si medimos el doble del valor sobre esta escala, la energía media de las partículas de la muestra se ha duplicado. La energía cinética media de las partículas es proporcional a la temperatura absoluta, por ello la escala Kelvin se emplea universalmente en ciencia como la medida estándar de la temperatura.



En la vida diaria se utilizan otras escalas de temperatura, por ejemplo la Celsius y la Fahrenheit, que son escalas arbitrarias basadas en el número de incrementos, o grados, que se ha decidido que haya entre dos puntos fijos: los puntos de congelación y de ebullición del agua a la presión atmosférica normal. El tamaño de los incrementos de las escalas Kelvin y Celsius es idéntico (un kelvin = 1 grado Celsius, 1 °C) y los «grados Celsius» se emplean frecuentemente en los experimentos científicos. La conversión entre ambos es directa, ya que solo comporta la adición o la substracción de 273 (o, para ser más precisos, 273,15). En la Figura 6.21 se ilustran los paralelismos y las interconversiones entre estas dos escalas de temperatura.



■ **Figura 6.21** Comparación entre las escalas de temperatura Kelvin y Celsius, ambas utilizadas en la experimentación científica

Las escalas Celsius y Fahrenheit son completamente válidas como medidas prácticas del calor relativo en las situaciones de la vida cotidiana. La escala Fahrenheit, en la que el cero absoluto corresponde a  $-459,7$  °F, no se emplea en experimentos científicos. Sin embargo, cuando consideramos el fenómeno de la temperatura como una medida física del nivel de energía cinética de una muestra, utilizamos normalmente la escala Kelvin.

- 8 a ¿A cuál de las siguientes muestras de gas le corresponde el valor más elevado de la energía cinética media?
- A He a 25 °C
  - B He a 50 °C
  - C He a 0 °C
  - D He a  $-124$  °C
- b ¿Cuál de las muestras A, B o C tendrá el doble de la energía cinética media de la muestra D?

## Naturaleza de la ciencia

### Interacción entre la ciencia y la tecnología

El cero absoluto, 0 K, no se ha alcanzado experimentalmente, aunque el perfeccionamiento de las nuevas tecnologías permite intentar acercarnos cada vez más a este valor mínimo. Estos experimentos se llevan a cabo con los nuevos métodos de enfriamiento láser y con el uso de imanes para ayudar a contener los gases. Actualmente, la temperatura más baja que se ha logrado alcanzar es de 100 picokelvin ( $1 \times 10^{-10}$  K). El experimento tuvo lugar en 1999 en Finlandia y se consiguió llegar a esta temperatura enfriando los espines nucleares de un fragmento del metal rodio. Se estima que la temperatura media del Universo es de 2,73 K, mientras que la temperatura natural más baja que se ha registrado nunca es de 1 K en la nebulosa del Boomerang (registrada en 2003).

A temperaturas muy bajas, cercanas al cero absoluto, la materia exhibe muchas propiedades poco frecuentes, como la superconductividad y la superfluidez. Los avances en la tecnología permiten la exploración científica de áreas previamente desconocidas y el conjunto de datos obtenidos permite el vínculo racional entre el mundo microscópico, descrito aquí por la distribución de Maxwell-Boltzmann, y las propiedades macroscópicas, en este caso la temperatura.

### ■ Velocidades de reacción

Algunas reacciones son muy rápidas, por ejemplo las de neutralización y las de precipitación (Capítulo 1). Otras reacciones son lentas, por ejemplo el oscurecimiento de las frutas mediante enzimas (Capítulo 26), y algunas son muy lentas, por ejemplo la oxidación del hierro (véase la Figura 6.1b y el Capítulo 9).

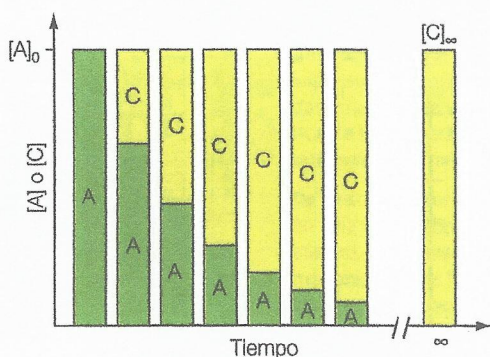
La **velocidad** de una reacción química es una medida de la «rapidez» de una reacción: las reacciones que finalizan en un periodo relativamente corto de tiempo se dice que tienen velocidades elevadas. La velocidad hace referencia a la variación de la cantidad (si es un líquido o un sólido) o de la concentración (si es un gas o una disolución) de un reactivo o producto por unidad de tiempo.



po. La velocidad se define como la variación de la concentración o de la cantidad de un reactivo o producto con el tiempo,  $t$ :

$$\text{velocidad} = \frac{\text{variación de la concentración}}{\text{variación temporal}} \text{ o}$$

$$\text{velocidad} = \frac{(\text{concentración en el instante } t_2 - \text{concentración en el instante } t_1)}{(\text{instante } t_2 - \text{instante } t_1)}$$



■ **Figura 6.22** Relación entre las concentraciones de reactivo y de producto

En la Figura 6.22 se muestra un método gráfico para visualizar la relación entre las concentraciones de los reactivos y los productos y el tiempo. Simbólicamente,  $[A]$  representa la concentración de reactivo y  $[C]$  representa la concentración de producto. Entre la cantidad de A consumido y la cantidad de C formado existe una relación molar 1 : 1.  $[C]_{\infty}$  representa la concentración de producto cuando ha transcurrido un tiempo infinito y la reacción se ha detenido.

En los experimentos, podemos seguir el progreso de una reacción midiendo la desaparición de un reactivo o bien la aparición de un producto. Si seguimos la desaparición del reactivo A, usando la notación del cálculo diferencial:

$$\text{velocidad} = -\frac{d[A]}{dt}$$

donde  $[A]$  representa la concentración o la cantidad de un reactivo,  $t_2$  es mayor que  $t_1$  y  $d$ , el diferencial de primer orden, indica una pequeña variación en una cantidad. El signo menos indica que el reactivo A está desapareciendo. Las unidades habituales de la velocidad de reacción son los moles por decímetro cúbico y por segundo ( $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ).

### Ejemplo resuelto

Durante una reacción se producen 0,04 mol de una sustancia en un vaso de  $2,5 \text{ dm}^3$  en 20 segundos. ¿Cuál es la velocidad de reacción?

Determina la cantidad producida en  $1,0 \text{ dm}^3$ :

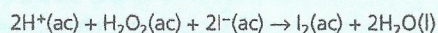
$$\text{concentración} = \frac{0,04 \text{ mol}}{2,5 \text{ dm}^3} = 0,016 \text{ mol dm}^{-3}$$

Determina la cantidad producida por segundo:

$$\text{velocidad} = \frac{0,016 \text{ mol dm}^{-3}}{20 \text{ s}} = 8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$$

9 Una reacción produce 22 g de dióxido de carbono en 15 segundos en un vaso de capacidad  $4 \text{ dm}^3$ . ¿Cuál es la velocidad de reacción?

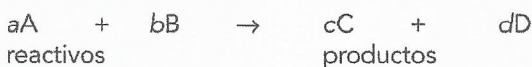
10 El peróxido de hidrógeno acidificado y el yoduro de potasio acuoso reaccionan según la ecuación siguiente:



Se ha determinado que la concentración de yodo es de  $0,06 \text{ mol dm}^{-3}$  después de haber dejado que los reactivos reaccionen durante 30 segundos. Calcula la velocidad media de formación de yodo durante este periodo de tiempo.

Las velocidades de la variación de la concentración de todos los reactivos y productos expresadas en unidades molares están relacionadas entre sí a través de los coeficientes de la ecuación ajustada (Capítulo 1).

Toda reacción se puede representar mediante la siguiente ecuación general:

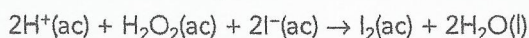


Las velocidades relativas de reacción vienen dadas por la siguiente expresión:

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Nuevamente, el signo *negativo* indica que las concentraciones de los reactivos A y B *disminuyen* con el tiempo, mientras que el signo *positivo* indica que las concentraciones de los productos C y D *aumentan* con el tiempo.

En la reacción entre el peróxido de hidrógeno acidificado y el yoduro de potasio acuoso (pregunta 10 arriba), la velocidad media de aparición de agua será el doble de la velocidad media de aparición de yodo. El motivo es que se forman dos moléculas de agua por cada molécula de yodo que se forma.





Con símbolos:

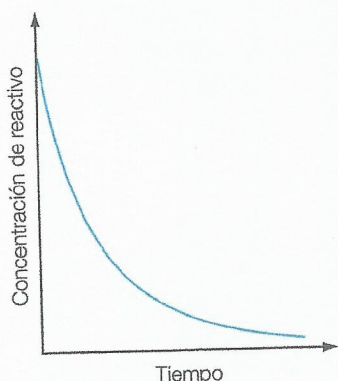
$$\text{velocidad} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{I}_2(\text{ac})]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}{dt}$$

De nuevo con referencia a la ecuación, la velocidad de desaparición o consumo de peróxido de hidrógeno será la misma que la velocidad de aparición de yodo.

Con símbolos:

$$\text{velocidad} = \frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2(\text{ac})]}{dt}$$

El motivo es que se forma una molécula de yodo por cada molécula de peróxido de hidrógeno consumida. El signo negativo de esta expresión indica una disminución de la concentración de peróxido con el tiempo.

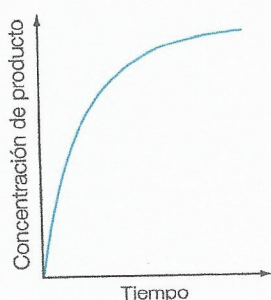


■ **Figura 6.23** Representación gráfica de la concentración o cantidad de reactivo en función del tiempo

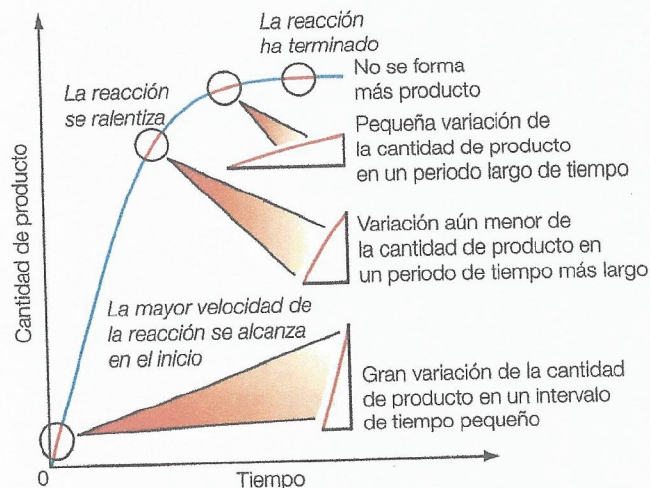
En la Figura 6.23 se representa gráficamente la cantidad o concentración de un reactivo en función del tiempo. (Esta forma de curva se obtiene para la mayoría de reacciones, con la excepción de la autocatálisis o reacciones de orden cero (Capítulo 16).) Podemos ver que el gradiente de la curva disminuye de forma continua con el tiempo y, por tanto, la velocidad de reacción disminuye con el tiempo. La velocidad de reacción es cero cuando todos los reactivos se han consumido y la reacción se detiene.

En la Figura 6.24 se representa gráficamente la concentración o cantidad de producto en función del tiempo. El gradiente de la curva disminuye progresivamente con el tiempo porque la velocidad de reacción disminuye con el tiempo a medida que se consumen los reactivos. La velocidad instantánea es la velocidad de reacción en un instante concreto, a diferencia de la **velocidad media**, que es el promedio de la velocidad a lo largo de un intervalo de tiempo determinado.

Las curvas indican que la velocidad de una reacción no es constante, sino que varía con el tiempo debido a las variaciones en las concentraciones de los reactivos (Figura 6.25), que se van agotando a medida que la reacción progresa. Como la velocidad de una reacción varía con el tiempo, generalmente es necesario expresar la velocidad en un instante determinado en lugar de promediarla a lo largo de un intervalo de tiempo.



■ **Figura 6.24** Representación gráfica de la concentración o cantidad de producto en función del tiempo

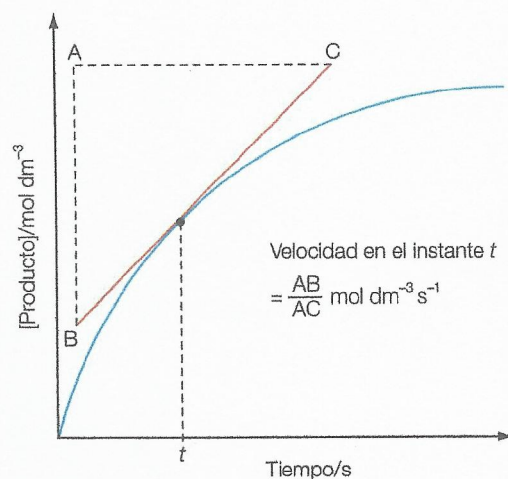


■ **Figura 6.25** Variación de la velocidad de una reacción a medida que progresa

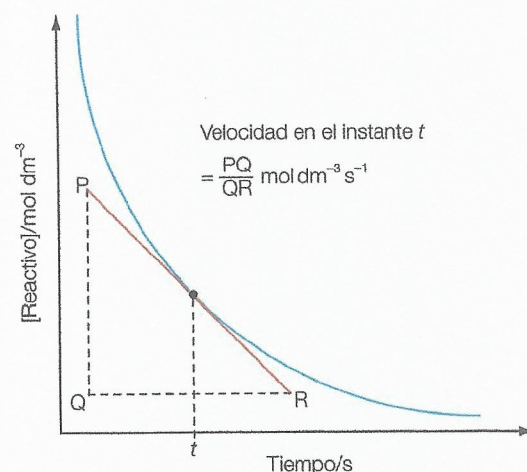
La **velocidad instantánea de reacción** se puede determinar gráficamente (véanse las Figuras 6.26 y 6.27) a partir de la curva de la concentración (o cantidad) de producto o de reactivo en función del tiempo.

La velocidad instantánea de reacción en un instante de tiempo determinado es igual al gradiente o pendiente de la curva en ese instante. La velocidad puede ser positiva o negativa, dependiendo de si en el eje  $y$  se representa la concentración de un producto o de un reactivo.





■ **Figura 6.26** Gráfica concentración-tiempo para la formación de un producto. La velocidad de formación de un producto en el instante  $t$  es el gradiente (o pendiente) de la curva en ese punto

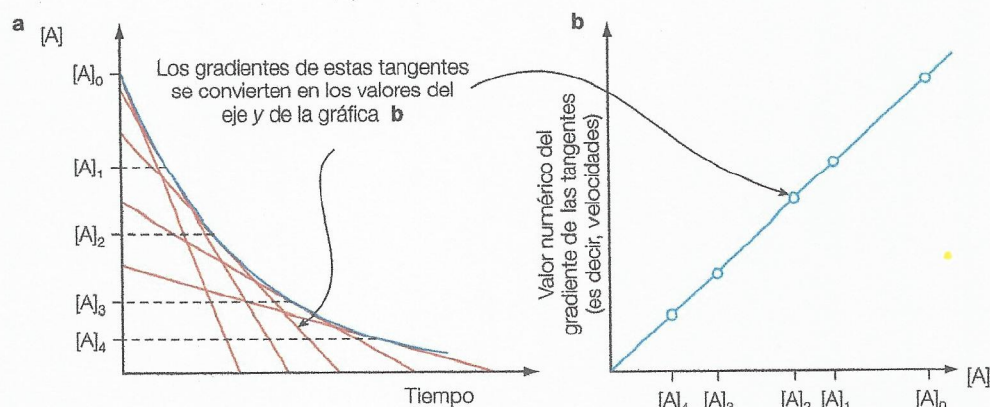


■ **Figura 6.27** Gráfica concentración-tiempo para la desaparición de un reactivo. La velocidad de pérdida de un reactivo en el instante  $t$  es el gradiente (o pendiente) de la curva en ese punto

Cuanto más empinado es el gradiente de la curva, más rápida es la reacción y mayor es su velocidad. Cuando la gráfica es horizontal (es decir, el gradiente es cero), la velocidad de la reacción es cero, lo que indica que la reacción ha terminado.

En las situaciones prácticas, los datos sin procesar que se recogen corresponden a alguna propiedad que varía con el tiempo. Estos datos pueden ser directamente proporcionales a la concentración de reactivo, como es el caso de la absorbancia, o pueden satisfacer una relación más compleja, como por ejemplo el pH, que sigue una función logarítmica. Estos datos se pueden convertir en una velocidad expresada en moles por decímetro cúbico ( $\text{mol dm}^{-3}$ ).

En cinética química es importante descubrir cómo varía la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos, lo que permite a los químicos deducir el orden y la expresión de la velocidad de la reacción (Capítulo 16). Existe una aproximación simple, aunque no demasiado precisa, que consiste en dibujar varias tangentes sobre una gráfica concentración-tiempo (Figura 6.28) y a continuación representar gráficamente las velocidades (el valor numérico de los gradientes) en función de la concentración. Muchos reactivos muestran una relación de proporcionalidad directa entre la concentración y la velocidad (las que cumplen esta relación se denominan reacciones de primer orden para el reactivo (Capítulo 16)).



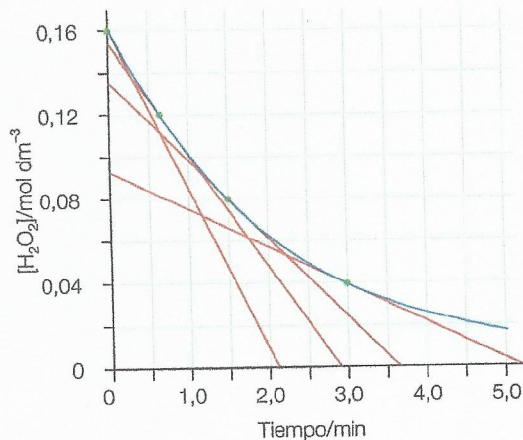
■ **Figura 6.28** a Gráfica de la concentración en función del tiempo; b gráfica de la velocidad en función de la concentración



Tiempo/min	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Volumen de oxígeno gaseoso/cm <sup>3</sup>	0	18	35	48	58	66	72	78	81	84	87
Concentración de hidrógeno mol dm <sup>-3</sup>	0,159	0,129	0,101	0,080	0,063	0,050	0,040	0,030	0,025	0,020	0,018

■ **Tabla 6.2** Descomposición catalizada de una disolución de peróxido de hidrógeno

■ **Figura 6.29**  
Representación gráfica de la concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo



En la Tabla 6.2 se muestran los datos obtenidos para la descomposición catalizada de una disolución de peróxido de hidrógeno en oxígeno gaseoso y agua. La gráfica de la concentración de la disolución de peróxido de hidrógeno en función del tiempo (Figura 6.29) permite el cálculo de los gradientes en varios puntos de la curva. Por ejemplo, en el inicio de la reacción el gradiente viene dado por:

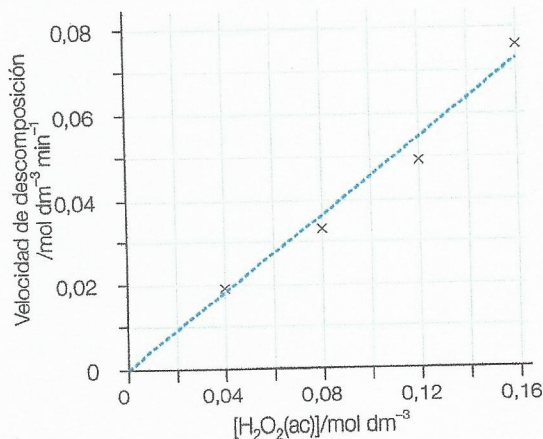
$$\begin{aligned}\text{gradiente} &= -\frac{0,16 \text{ mol dm}^{-3}}{2,1 \text{ min}} \\ &= -0,076 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

Por tanto, la velocidad de descomposición en el inicio de la reacción es  $0,076 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Podemos obtener más valores de la velocidad efectuando cálculos gráficos similares en otros puntos de la curva (Tabla 6.3).

Concentración de peróxido de hidrógeno/mol dm <sup>-3</sup>	0,16	0,12	0,08	0,04
Velocidad/mol dm <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	0,076	0,049	0,033	0,019

■ **Tabla 6.3** Concentración de peróxido de hidrógeno y valores correspondientes de la velocidad instantánea de descomposición

■ **Figura 6.30**  
Representación gráfica de la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno en función del tiempo



En la Figura 6.30 se ilustra la relación entre la concentración y la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno. La recta de ajuste (representada con puntos) indica que, dentro de los límites del error asociado al experimento, la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno es directamente proporcional a su concentración.

### La importancia de las velocidades iniciales

La medición de las velocidades a partir de una gráfica concentración-tiempo comporta dibujar una gráfica y medir los gradientes de la curva en diversos puntos, por lo menos

cinco. Este proceso puede ser inexacto en un punto cualquiera, pero especialmente hacia el final de la reacción, porque esta se ralentiza y la variación de la velocidad es relativamente pequeña. Podemos evitar este problema midiendo las velocidades iniciales en una serie de estudios en los que variamos la concentración inicial del reactante investigado (Capítulo 16). Con este sistema, la cantidad de producto (o pérdida de reactivo) se mide a lo largo de un periodo corto de tiempo. La concentración de reactivo varía muy poco, por tanto la velocidad será aproximadamente constante y podremos calcular la velocidad inicial dividiendo la variación de la concentración entre el periodo de tiempo considerado.



## ■ Medición de las velocidades de reacción

Para medir la velocidad de reacción debemos mezclar los reactivos de modo que la reacción comience y, seguidamente, medimos la concentración de uno de los reactivos (o productos) en función del tiempo. Debemos mantener la temperatura (y la presión, en reacciones gaseosas) controlada y constante.

Existen muchos modos distintos de medir la velocidad de una reacción determinada y en todos ellos medimos de forma directa o indirecta la variación de la concentración de reactivo o de producto. Entre los cambios que nos interesa medir se encuentran:

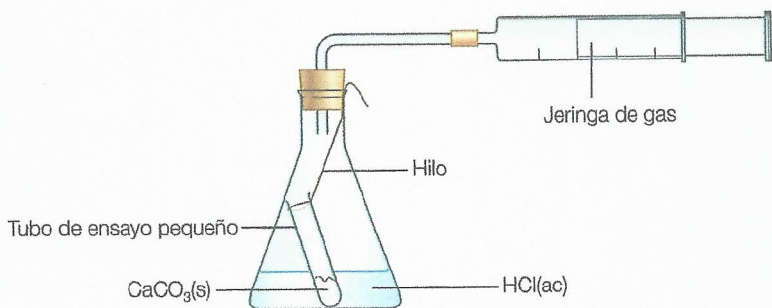
- cambios de color
- formación de un precipitado
- variación de la masa; por ejemplo, la producción de un gas, que provoca una pérdida de masa
- producción de un volumen de gas
- tiempo que tarda en aparecer una masa determinada de producto
- cambios en el pH
- cambios en la temperatura.

### Reacciones que producen gases

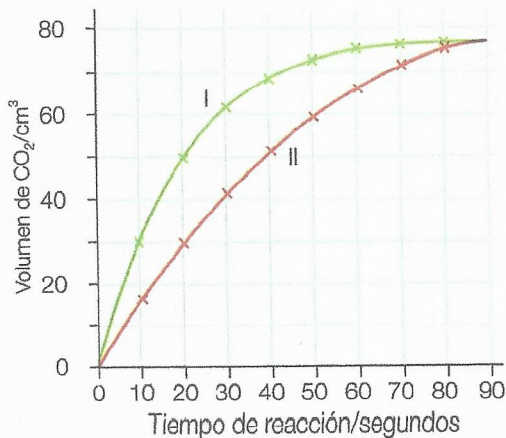
La mejor manera de estudiar las reacciones que producen gases es recogiendo y midiendo el volumen de gas producido con una jeringa de gas. El volumen de gas recogido aumenta a medida que disminuye la concentración de los reactivos. (La velocidad de aumento del volumen de gas (tangente a la curva volumen-tiempo) se puede utilizar como medida de la velocidad de reacción.)

En la Figura 6.31 se muestra un montaje experimental adecuado para estudiar la reacción entre el carbonato de calcio y el ácido clorhídrico diluido. Esta disposición experimental permite asegurar que los dos reactivos se mantengan separados mientras se pone en marcha el montaje experimental, de manera que el instante inicial se pueda registrar de forma exacta.

■ **Figura 6.31**  
Montaje experimental  
empleado para estudiar  
la velocidad de una  
reacción que desprende  
un gas



■ **Figura 6.32**  
Representación gráfica  
del volumen total de  
dióxido de carbono  
recogido en función del  
tiempo



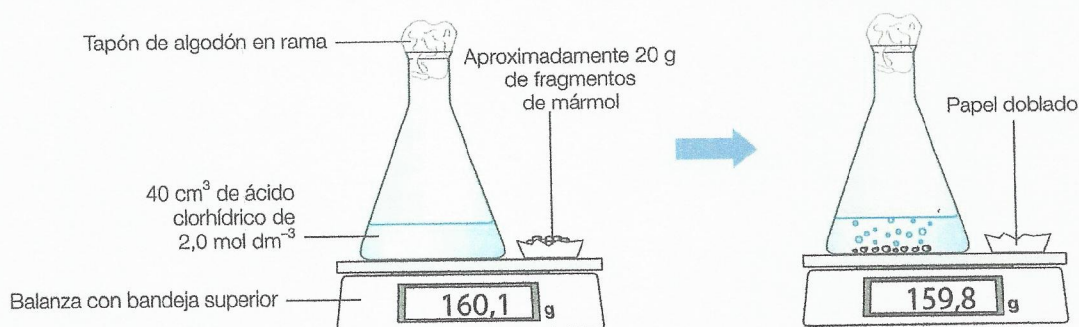
En la Figura 6.32 se representa gráficamente el volumen total de gas dióxido de carbono en función del tiempo. La curva II corresponde a una gráfica característica de los resultados. La reacción es más rápida cuando la curva es más escarpada, en el inicio de la reacción. La reacción finaliza cuando la curva se hace horizontal, es decir, cuando ya no hay más producción de hidrógeno.

La curva I corresponde a la representación de los datos procedentes de un segundo experimento similar en el que se emplean las mismas cantidades de carbonato cálcico y de ácido clorhídrico pero en otras condiciones, de manera que la reacción es más rápida. Esto se puede conseguir utilizando ácido a mayor temperatura, ácido con una mayor concentración o bien carbonato cálcico en polvo en lugar de en trozos.

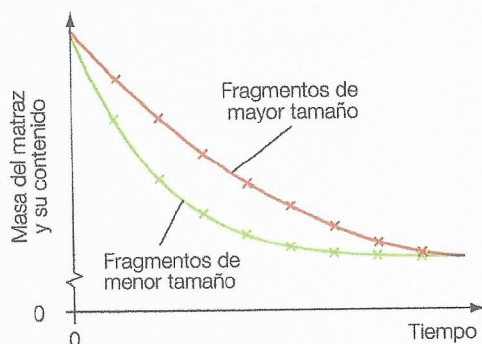


**Figura 6.33**

Seguimiento de la velocidad de reacción entre fragmentos de mármol (carbonato cálcico) y ácido clorhídrico

**Figura 6.34**

Efecto del tamaño de los fragmentos sobre una gráfica en la que se representa la variación de la masa del matraz y su contenido en función del tiempo para la reacción entre el carbonato cálcico y el ácido clorhídrico



Alternativamente, una reacción que produce un gas se puede realizar también en el interior de un matraz abierto colocado sobre una balanza electrónica. La reacción se puede estudiar registrando la pérdida de masa a medida que se produce el gas. Este proceso se ilustra en la Figura 6.33 para la reacción entre el carbonato cálcico y el ácido clorhídrico. En la Figura 6.34 se muestra el efecto del tamaño de las lascas sobre una representación gráfica de la masa del matraz y su contenido en función del tiempo.

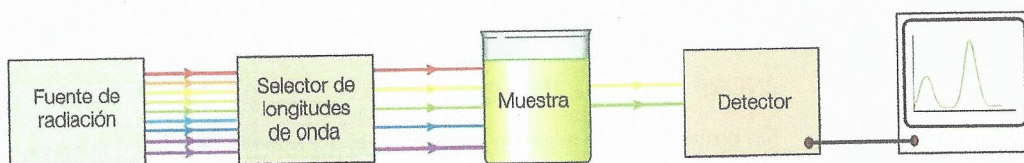
## Reacciones que dan lugar un cambio de color

Si uno de los reactivos o productos de una reacción es altamente coloreado, la intensidad del color se puede utilizar para medir la velocidad de reacción. Si un reactivo es coloreado, el color de la mezcla de reacción se desvanece durante la reacción y, si un producto es coloreado, la intensidad del color de la mezcla de reacción aumenta gradualmente a medida que la reacción avanza. La intensidad del color se puede medir con un instrumento denominado colorímetro y, después, se pueden realizar experimentos para determinar la relación entre la intensidad del color y la concentración de reactivo o de producto.

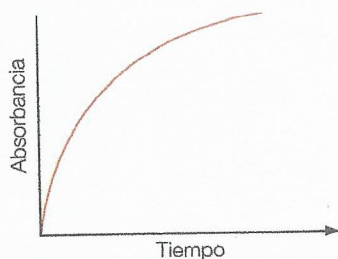
En un colorímetro (véase la Figura 6.35), un haz de luz estrecho atraviesa la mezcla de reacción hacia una célula fotoeléctrica sensible. La corriente generada en el interior de la célula fotoeléctrica depende de la intensidad de la luz transmitida a través de la mezcla de reacción, que depende, a su vez, de la concentración de producto o reactivo coloreado. El colorímetro se emplea para medir la absorbancia en función del tiempo (Figura 6.36) porque esta es directamente proporcional a la concentración de la especie coloreada (con tal de que la concentración sea relativamente baja) (Capítulo 21).

**Figura 6.35**

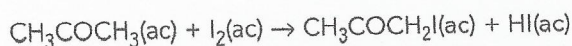
Diagrama de bloques de un colorímetro o espectrómetro

**Figura 6.36**

Gráfica característica de la absorbancia en función del tiempo. Es equivalente a la gráfica del volumen en función del tiempo de la Figura 6.32



Un ejemplo de reacción que se puede estudiar empleando un colorímetro es la yodación de la propanona en presencia de ácido diluido. El yodo es la única especie coloreada de esta reacción y su color varía desde amarillo pálido a anaranjado oscuro o color marrón, dependiendo de su concentración. Cuanto menor es la absorbancia de la luz, más ha avanzado la reacción. Para el estudio de esta reacción se puede emplear un registrador de datos.



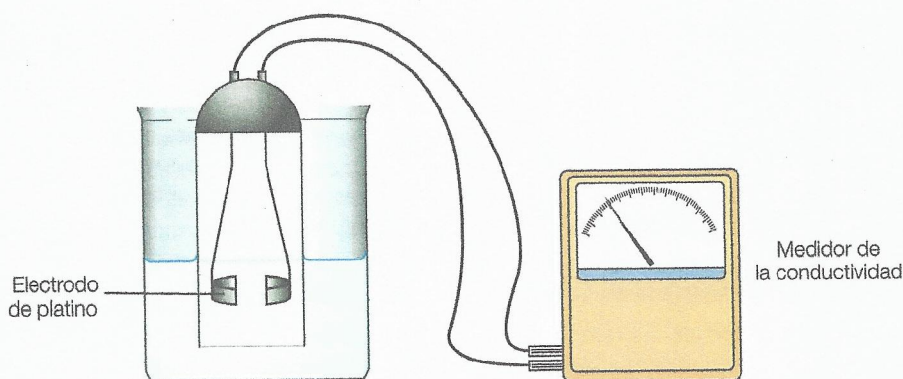


## Reacciones que comportan una variación en la concentración iónica

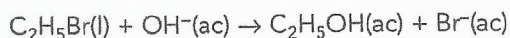
Si uno de los reactivos o los productos de una reacción es un ion hidróxido,  $\text{OH}^-(\text{ac})$ , o un ion hidrógeno,  $\text{H}^+(\text{ac})$  (ion oxonio  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$ ), se produce una variación del pH (Capítulo 8). Esta variación se puede estudiar mediante una sonda de pH y un medidor. Un ejemplo interesante es el estudio de la cinética de reacciones en las que aparece la enzima ureasa. Uno de los productos de la acción enzimática es el amoníaco, por tanto la reacción se puede estudiar midiendo el aumento de la alcalinidad de la disolución. Fíjate en que este tipo de reacción también se podría estudiar mediante el método de extracción/valoración de una muestra que se explica más adelante.

La existencia de una variación global en el número de iones durante una reacción se traduce en una variación de la conductividad que se puede medir con una sonda de conductividad y un medidor (Figura 6.37). En la mezcla de reacción se produce un aumento de la conductividad cuando hay un aumento global del número total de iones durante la reacción y una disminución de la conductividad cuando hay un descenso global del número de iones. La conductividad también varía con el tamaño de los iones: por regla general, los iones más pequeños se mueven más rápido y tienen conductividades más elevadas que los iones de mayor tamaño, que se mueven más lentamente.

■ Figura 6.37  
Una celda  
conductimétrica y un  
medidor

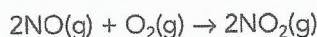


Por ejemplo, la hidrólisis alcalina del bromoetano se puede estudiar utilizando medidas de la conductividad. Los iones hidróxido, pequeños y rápidos, se van consumiendo a medida que avanza la reacción y van siendo reemplazados por iones bromuro, más lentos.

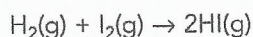


## Variaciones en la presión y en el volumen

Algunas reacciones en las que aparecen líquidos muestran una pequeña variación de volumen que se puede medir y registrar. Las reacciones entre gases se suelen estudiar midiendo y registrando variaciones de volumen (a presión constante) (Figura 6.38) o de presión (a volumen constante). Esta técnica solo se puede emplear cuando el número de moles de los reactivos es distinto del número de moles de los productos, por ejemplo:



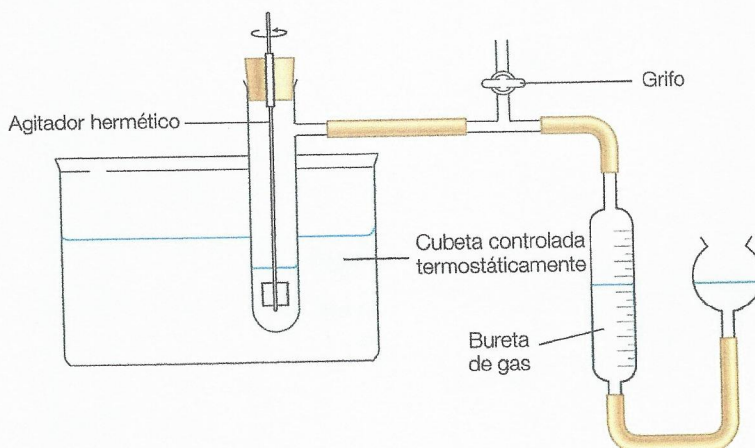
Sin embargo, si el número de moles de los reactivos es igual al número de moles de los productos, no habrá variación de volumen y, por tanto, de la presión, por ejemplo:



Es importante que nos aseguremos de que la temperatura se mantiene constante durante estas reacciones para que las variaciones en la presión y el volumen no se deban, en parte, a las variaciones de temperatura.

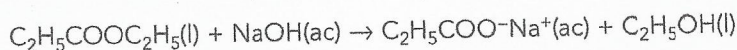


**Figura 6.38**  
Montaje experimental  
para medir las  
variaciones en el  
volumen de gas de  
una reacción llevada  
a cabo a presión  
constante

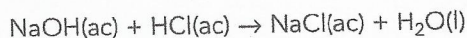


### Extracción de muestras y valoración

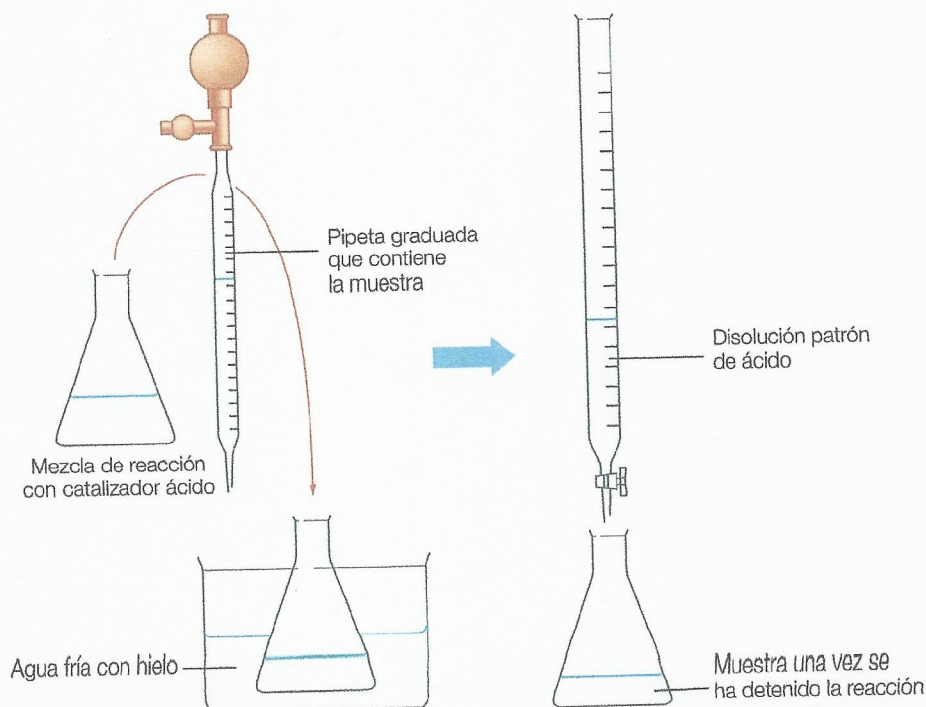
En algunas reacciones se pueden extraer pequeñas muestras de la mezcla de reacción para analizarlas posteriormente mediante una valoración ácido-base o redox (Capítulo 1) con una disolución patrón (Figura 6.39), lo que permite determinar la cantidad restante de un reactivo en particular. La pequeña muestra de la mezcla de reacción se suele añadir a un gran volumen de agua fría para que la reacción se detenga o al menos se ralentice. Esta técnica tiene el inconveniente de ser destructiva. Este método se puede emplear para medir la velocidad de saponificación (hidrólisis alcalina) del etanoato de etilo (Capítulo 1):



Se toma una muestra de la mezcla de reacción a intervalos regulares y se valora frente a ácido clorhídrico empleando un indicador adecuado (Figura 6.39). Así se puede calcular la concentración de hidróxido de sodio que queda en la mezcla de reacción (Capítulo 1). Cuanto menor es el volumen de disolución de ácido clorhídrico que se necesita para la neutralización, más ha avanzado la reacción.

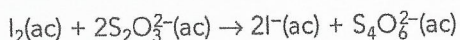


**Figura 6.39**  
Seguimiento del  
curso de una reacción  
catalizada por un ácido  
mediante la extracción  
de una muestra y su  
valoración con un álcali





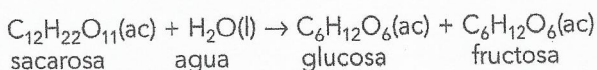
La reacción entre el yodo y la propanona también se puede estudiar mediante análisis químico. Se enfrían rápidamente muestras de la mezcla de reacción a intervalos de tiempo regulares con una disolución de hidrogenocarbonato de sodio con el objetivo de extraer el ácido que actúa como catalizador y detener la reacción. El yodo de la mezcla enfriada se valora con tiosulfato de sodio y se emplea almidón como indicador.



### Rotación del plano de luz polarizada

Algunas moléculas orgánicas, en particular los azúcares y los aminoácidos, rotan el plano de la luz polarizada. La dirección y el ángulo de rotación se pueden medir con un polarímetro. Las variaciones en las concentraciones de estas moléculas ópticamente activas provocan una variación en la magnitud de la rotación.

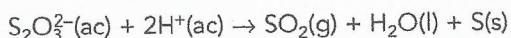
Por ejemplo, la sacarosa se hidroliza en una disolución ácida:



Durante esta reacción se produce una variación en la rotación óptica de la disolución. Tanto el reactivo como los dos productos son ópticamente activos, pero rotan la luz polarizada plana en direcciones y en magnitudes diferentes. La variación total de la actividad óptica se puede medir, por tanto, con un polarímetro (Capítulo 20).

### Utilización del tiempo como una medida de la velocidad

En algunas reacciones es fácil medir el tiempo que se tarda en alcanzar una determinada etapa de la reacción. Por ejemplo, en la reacción entre una disolución de tiosulfato de sodio y un ácido diluido se forma un precipitado de azufre muy fino.

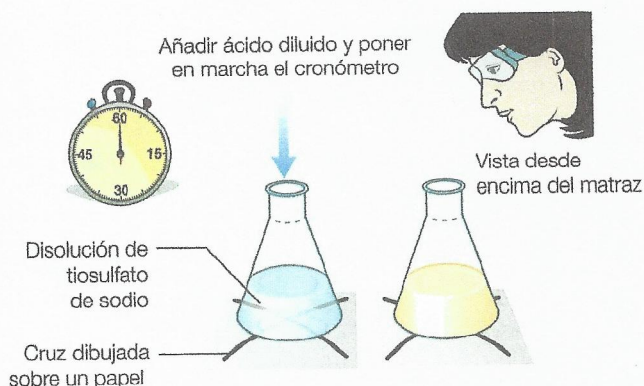


Para estudiar el efecto de la variación de la temperatura sobre las concentraciones de los dos reactivos podemos llevar a cabo la reacción en un matraz Erlenmeyer colocado sobre un trozo de papel en el que hemos dibujado una cruz (Figura 6.40). Registramos el tiempo que transcurre desde el inicio de la reacción hasta que hay suficiente azufre como para que dejemos de ver la cruz cuando la observamos desde un punto situado por encima de la disolución. En todos los experimentos debemos emplear el mismo volumen total de disoluciones y la misma cruz.

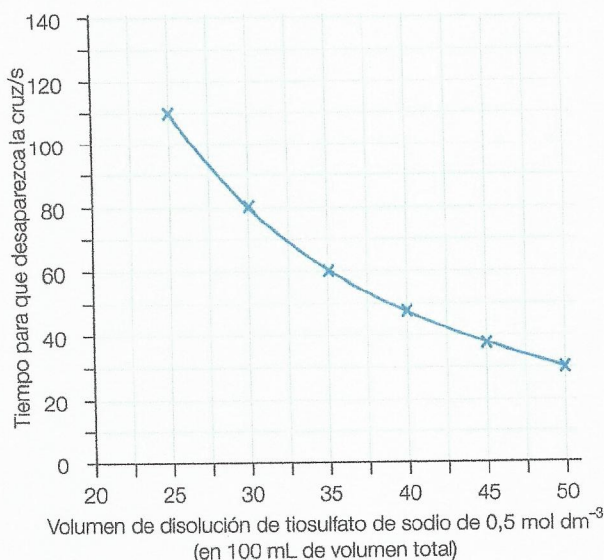
En las gráficas de las Figuras 6.41 y 6.42 se resumen los resultados de los estudios cinéticos sobre la velocidad de reacción entre el tiosulfato de sodio y el ácido clorhídrico. El volumen de tiosulfato de sodio empleado es proporcional a su concentración y, por tanto, la fracción recíproca del tiempo ( $\frac{1}{t}$  o  $t^{-1}$ ) o «velocidad» necesaria para que se oscurezca la cruz, es directamente proporcional a la **velocidad inicial** en  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ .

■ Figura 6.40

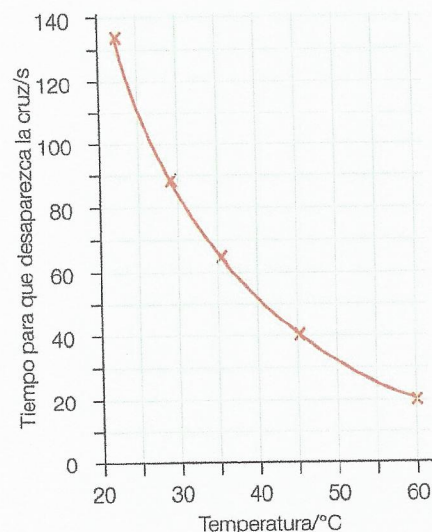
a Producción de una suspensión coloidal de azufre por la reacción entre los iones tiosulfato e hidrógeno  
b Diagrama del sistema utilizado para registrar el tiempo necesario para que se produzca el azufre suficiente para esconder la cruz







■ **Figura 6.41** Muestra de datos sin procesar para la reacción entre el tiosulfato de sodio y el ácido para distintas concentraciones de tiosulfato de sodio

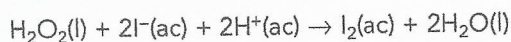


■ **Figura 6.42** Muestra de datos sin procesar para la reacción entre el tiosulfato de sodio y el ácido a distintas temperaturas

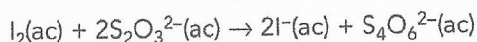
En los estudios en los que se mide el tiempo necesario para llegar a un punto determinado y este tiempo se utiliza como indicador de la velocidad de reacción, la reacción entre el tiosulfato de sodio y el ácido es quizás la que más se emplea, ya que se trata, en efecto, de un tipo de «reacción reloj».

En términos generales, las reacciones reloj son reacciones en disolución que pueden ir seguidas de una técnica concreta en la que se registra el instante de tiempo en el que se sobrepasa una determinada cantidad de producto por la reacción con un indicador. Supongamos que los productos de una reacción determinada son A y B. Se añaden dos sustancias, P y Q. P reacciona con A y lo consume; solo se añade una cantidad definida y relativamente pequeña de P. Q interacciona con A produciendo un cambio de color y, por tanto, cuando se haya consumido toda la cantidad de P añadida y se produzca un exceso de A, habrá un cambio de color brusco. Evidentemente, es fundamental que ni P ni Q interfieran con la reacción que se está estudiando.

La reacción reloj de yodo es probablemente la más famosa de las reacciones reloj y consiste en una reacción redox en la que participan el peróxido de hidrógeno e iones yoduro acidificados. El yodo no se observa cuando los reactivos se mezclan al principio porque se convierte en iones yoduro incoloros mediante una reacción con otro reactivo. La reacción de los iones yoduro acidificados con el peróxido de hidrógeno es:

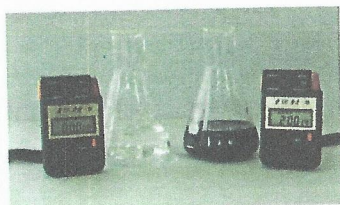


En los estudios cinéticos de esta reacción, a la mezcla de peróxido de hidrógeno e iones yoduro acidificados se le añade tiosulfato de sodio (*sustancia P*) de concentración conocida junto con una pequeña disolución de almidón (*sustancia Q*). El yodo producido en la reacción principal reacciona inmediatamente con los iones tiosulfato:



Cuando se ha consumido todo el tiosulfato, se produce yodo muy rápidamente y la mezcla de reacción se vuelve de repente de color azul oscuro (Figura 6.43) si hay almidón (o marrón si no lo hay). En esta reacción reloj, si A fuera el yodo, P sería el tiosulfato y Q sería el almidón.

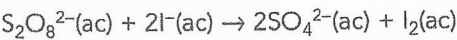
El tiempo  $t$  (conocido como periodo de inducción) transcurrido desde que se mezclan los reactivos hasta la aparición del color azul oscuro del complejo almidón-cloro, es el tiempo que tarda en formarse una cantidad determinada de yodo. La aparición del yodo indica que se ha formado una cantidad determinada de yodo con independencia del tiempo necesario para que esto ocurra. Por tanto, podemos utilizar simplemente  $1/t$  como una medida de la velocidad inicial de reacción.



■ **Figura 6.43** Una reacción reloj de yodo



Otra versión frecuente de la reacción reloj de yodo es la reacción entre los iones peroxodisulfato(VI) y los iones yoduro:



Los estudios se llevan a cabo añadiendo disoluciones de iones tiosulfato de distintas concentraciones a mezclas de reacción que contienen iones peroxodisulfato e iones yoduro. También se añade un poco de disolución de almidón. Se mide, nuevamente, el tiempo que transcurre entre la mezcla y la aparición del complejo almidón-yodo (de color azul oscuro) y se utiliza 1/t como medida de la velocidad inicial de reacción.

- 11 El magnesio reacciona con el ácido clorhídrico para producir hidrógeno gaseoso. Se lleva a cabo una serie de experimentos para medir el volumen de gas producido en diferentes condiciones utilizando una jeringa de gas. En el primer experimento se emplean 0,10 g de cinta de magnesio que reaccionan con 30 cm<sup>3</sup> de disolución de HCl de 0,50 mol dm<sup>-3</sup>. La reacción tiene lugar a 20 °C. Los resultados del experimento se presentan en la tabla siguiente.

Tiempo/s	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180
Volumen de gas/cm <sup>3</sup>	0,0	18,6	32,3	44,3	54,8	62,7	68,4	72,6	74,9	75,4	75,6	75,6	75,6

- a Esboza el diagrama del montaje experimental utilizado para este experimento. Escribe la ecuación ajustada para esta reacción.
- b Representa gráficamente estos datos y emplea la gráfica para calcular la velocidad inicial de reacción, incluyendo sus unidades.
- c Interpreta la forma de la gráfica y la variación de la velocidad de reacción utilizando la teoría de las colisiones.
- d Calcula la velocidad media de reacción durante los primeros 150 s.
- e ¿Por qué no varía el volumen de gas recogido una vez han transcurrido 150 s?
- f Se repite el experimento usando 0,05 g de cinta de magnesio. Esboza la gráfica que se obtendría sobre los mismos ejes utilizados anteriormente. Rotula esta gráfica con una B.
- g Se repite el experimento bajo las mismas condiciones pero utilizando 0,10 g de magnesio en polvo. Esboza la gráfica que se obtendría sobre los mismos ejes. Rotula esta gráfica con una C.
- h Se repite el experimento original a 10 °C. De nuevo sobre los mismos ejes, esboza la gráfica que se obtendría y rotúlala con una D.
- i Esboza la distribución de Maxwell-Boltzmann para el primer experimento y el experimento realizado a 10 °C. Utiliza esta gráfica para explicar el efecto de la variación de la temperatura sobre la velocidad de esta reacción.
- 12 La reacción entre el ácido clorhídrico diluido y la disolución de tiosulfato de sodio produce un fino precipitado amarillo que enturbia la disolución. Esto supone que la velocidad de esta reacción se puede determinar midiendo el tiempo que tarda en desaparecer a la vista una cruz (x) situada bajo la reacción.
- En la tabla inferior se muestran los resultados de las pruebas realizadas a cinco temperaturas distintas. En todos los casos se vierten 50 cm<sup>3</sup> de disolución acuosa de tiosulfato de sodio en un matraz y se le añaden 10 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico. Se miden también las temperaturas inicial y final.

Experimento	Temperatura inicial/°C	Temperatura final/°C	Temperatura media/°C	Tiempo que tarda en desaparecer la cruz/s
A	24	24		130
B	33	31		79
C	40	38		55
D	51	47		33
E	60	54		26

- a Calcula la temperatura media a la que se ha llevado a cabo cada experimento.
- b Representa gráficamente el tiempo que tarda en desaparecer la cruz en función de la temperatura media del experimento.
- c ¿En qué experimento es más rápida la velocidad de reacción?
- d Explica por qué en este experimento la velocidad es la más rápida.
- e ¿Por qué en todos los experimentos se ha empleado el mismo volumen de disolución de tiosulfato de sodio y de disolución de ácido clorhídrico? ¿Por qué los matraces Erlenmeyer empleados en todas las pruebas deben tener las mismas dimensiones?
- f Deduce a partir de la gráfica el tiempo que tardaría en desaparecer la cruz si se repitiera el experimento a 70 °C. Representa sobre la gráfica cómo has determinado tu estimación.
- g Esboza sobre la gráfica la curva que cabría esperar si todos los experimentos se llevaran a cabo con 50 cm<sup>3</sup> de disolución de tiosulfato de sodio más concentrada.
- h Explica qué harías para obtener una temperatura comprendida entre 0 y 5 °C.



## Selección de preguntas de examen

### Prueba 1 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- 1 ¿Cuál de estas afirmaciones explica el aumento de la velocidad de reacción cuando aumenta la temperatura?

- I Hay más partículas con energías superiores a la energía de activación.
- II La frecuencia de las colisiones aumenta.
- III La energía de activación disminuye.

A Solo I y II

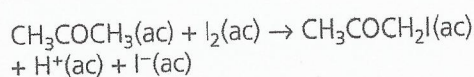
C Solo II y III

B Solo I y III

D I, II y III

Prueba 1 Nivel medio, mayo 2013, P17

- 2 ¿Qué elemento de la disposición experimental no se podría usar en un experimento para medir la velocidad de esta reacción?



A un colorímetro

C un cronómetro

B una jeringa de gas

D un medidor de pH

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2012, P16

- 3 ¿Cuál de los siguientes cambios en las condiciones experimentales aumentaría la velocidad de esta reacción? Fíjate en que las demás condiciones se mantienen constantes.



I El empleo de trozos más grandes de carbonato de calcio

II El aumento de la temperatura de la mezcla de reacción

III El aumento de la concentración de ácido clorhídrico

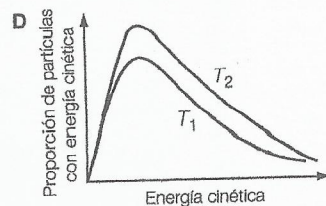
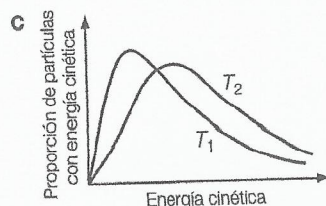
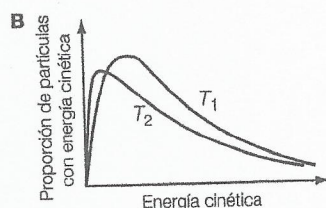
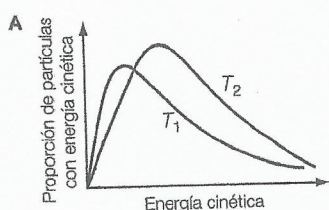
A Solo I y II

C Solo II y III

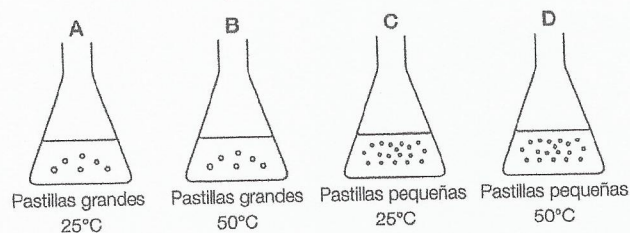
B I, II y III

D Solo I y III

- 4 ¿Cuál de las gráficas que se muestran a continuación representa la distribución de Maxwell-Boltzmann de energías cinéticas para la misma cantidad de gas a dos temperaturas, donde  $T_2$  es mayor que  $T_1$ ?

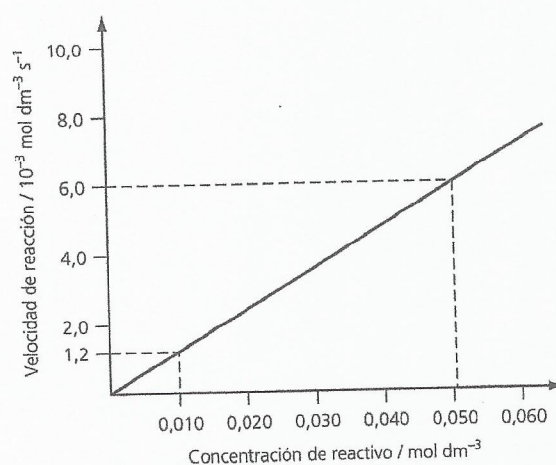


- 5 ¿En cuál de estos matraces se producirá más rápidamente la reacción entre 2,0 g de carbonato de magnesio y 25 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico de 1,0 mol dm<sup>-3</sup>?



Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2012, P18

- 6 ¿Cuál de las combinaciones de la tabla da correctamente el valor y las unidades del gradiente?



	Valor	Unidades
A	$\frac{6,0 \times 10^{-3} - 1,2 \times 10^{-3}}{0,050 - 0,010}$	s <sup>-1</sup>
B	$\frac{6,0 \times 10^{-3} - 1,2 \times 10^{-3}}{0,050 - 0,010}$	s
C	$\frac{0,050 - 0,010}{6,0 \times 10^{-3} - 1,2 \times 10^{-3}}$	s <sup>-1</sup>
D	$\frac{0,050 - 0,010}{6,0 \times 10^{-3} - 1,2 \times 10^{-3}}$	s

- 7 ¿Cuál de estas afirmaciones para una colisión entre las partículas de reactivo que lleva a una reacción es correcta?

A Las partículas en colisión deben tener distintas energías.

B Todas las partículas que reaccionan deben tener la misma energía.

C La energía cinética de las partículas en colisión debe ser superior a la energía de activación.

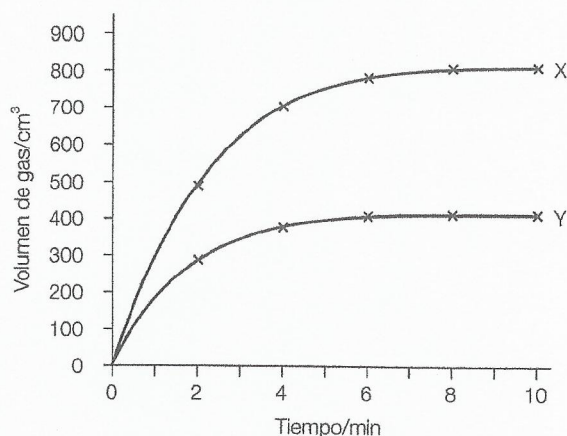
D Las partículas en colisión deben tener la misma velocidad.

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2005, P19

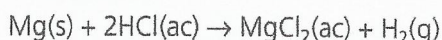


### Prueba 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- 1 La gráfica inferior se ha obtenido a partir de la reacción del carbonato de calcio con ácido clorhídrico diluido en dos condiciones diferentes, X e Y.



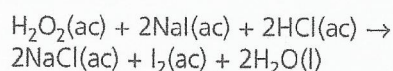
- a i Nombra el gas producido en la reacción. [1]  
 ii Escribe una ecuación ajustada para la reacción que tiene lugar. [2]
- b Identifica el volumen de gas producido y el tiempo que tarda en completarse la reacción en las condiciones X. [2]
- c i Explica la forma de la curva Y en términos de la teoría de colisiones. [2]  
 ii Indica dos posibles motivos para las diferencias entre las curvas X e Y. [2]
- 2 Los resultados siguientes se han obtenido al añadir 0,0800 gramos de cinta de magnesio a un gran exceso de ácido clorhídrico diluido mientras la temperatura se ha mantenido constante (mediante una cubeta con agua). El gas hidrógeno se ha recogido en una jeringa de gas de 100 cm³.



Tiempo/s	Volumen de gas hidrógeno desprendido/cm³
0	0
20	30
40	49
60	58
80	65
100	70
120	75
140	75

- a ¿Cuál es el volumen de gas producido durante  
 i el primer intervalo de 20 segundos (desde 0 segundos hasta 20 segundos) [1]  
 ii el segundo intervalo de 20 segundos (desde 20 segundos hasta 40 segundos) [1]  
 iii el tercer intervalo de 20 segundos (desde 40 segundos hasta 60 segundos)? [1]
- b Explica por qué cambia el volumen de gas hidrógeno en cada uno de estos intervalos de 20 segundos. [2]
- c ¿Por qué hay el mismo volumen al cabo de 140 segundos y al cabo de 120 segundos? [1]
- d Representa gráficamente el volumen de hidrógeno producido en función del tiempo. A partir de la gráfica, estima la velocidad de reacción a los  
 i 30 segundos [2]  
 ii 50 segundos [2]
- e ¿Cómo variaría la velocidad inicial de producción de gas si  
 i se aumentara la temperatura [1]  
 ii se diluyera el ácido con un volumen igual de agua [1]  
 iii se utilizara la misma masa de polvo de magnesio en lugar de cinta de magnesio? [1]
- f ¿Cómo variaría el volumen final de gas si  
 i se utilizara una masa mayor de magnesio con el mismo volumen de ácido [1]  
 ii se utilizara un volumen mayor de ácido con la misma masa de magnesio? [1]
- g Se dispone de diversos sensores registradores de datos (que se pueden conectar a un ordenador) para medir lo siguiente: presión del gas, luz, movimiento y variación de la masa mediante la conexión directa a una balanza.  
 i ¿Cuál de estos sensores se podría utilizar con más provecho para monitorizar la velocidad de esta reacción y cuál no? [3]  
 ii Explica brevemente los motivos en cada caso. [3]

- 3 a Se añade una disolución de peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a una disolución de yoduro de sodio,  $\text{NaI}$ , acidificada con ácido clorhídrico,  $\text{HCl}$ . El color amarillo del yodo,  $\text{I}_2$ , se puede utilizar para determinar la velocidad de reacción.



Se repite el experimento con algunos cambios en las condiciones de reacción. Predice (indicando un motivo) el efecto de cada uno de los cambios en la velocidad de reacción.

- i Se aumenta la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a temperatura constante. [2]  
 ii La disolución de  $\text{NaI}$  se prepara con polvo fino en lugar de prepararse con cristales grandes. [2]
- b Explica por qué aumenta la velocidad de reacción cuando aumenta la temperatura del sistema. [3]



## IDEAS FUNDAMENTALES

- Muchas reacciones son reversibles y alcanzarán un estado de equilibrio cuando las velocidades de las reacciones directas e inversas se igualen. El estado de equilibrio se puede controlar cambiando las condiciones.



■ **Figura 7.1** Fuegos artificiales en las celebraciones del Año Nuevo sobre el puerto de Sídney

Algunas reacciones químicas se dirigen, sin ningún género de duda, hacia su finalización. Los espectáculos de fuegos artificiales, por ejemplo, incluyen una serie de reacciones coloridas y vistosas que nos ayudan a celebrar las ocasiones especiales (Figura 7.1). Sin embargo, existe un número significativo de reacciones que ni siquiera se acercan a su final porque se inicia una reacción inversa que «compite» con la reacción directa.

Estas reacciones reversibles son cruciales para algunos procesos industriales, como la síntesis del amoníaco y la producción de ácido sulfúrico, además de serlo también para nuestra química corporal. La naturaleza reversible de un gran número de reacciones metabólicas de nuestra bioquímica supone que se puedan controlar mediante cambios sutiles de las condiciones. Por ejemplo, los efectos que controlan la unión y el desprendimiento de oxígeno de la hemoglobina contenida en los glóbulos rojos sanguíneos, que circulan por los pulmones y otros tejidos del organismo, son reversibles. La complejidad de nuestra química corporal depende de

la precisión en el control, algo que se puede conseguir cuando las rutas metabólicas están constituidas por secuencias de reacciones reversibles.

## 7.1 Equilibrio

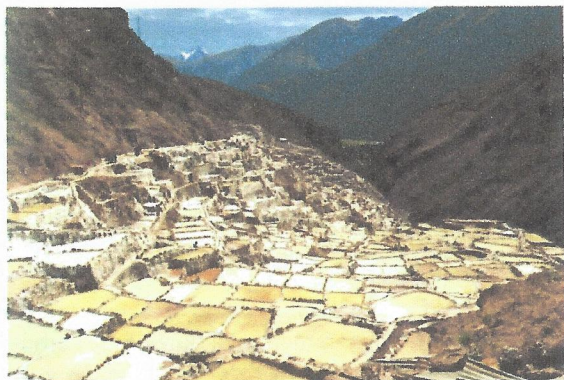
*Muchas reacciones son reversibles y alcanzarán un estado de equilibrio cuando las velocidades de las reacciones directas e inversas se igualen. El estado de equilibrio se puede controlar cambiando las condiciones*

### ■ Equilibrio dinámico

La mejor forma de ilustrar las características esenciales de un equilibrio dinámico es considerando sistemas físicos. Estos sistemas pueden ofrecer ejemplos claros de la existencia de cambios dinámicos fundamentales mientras las propiedades globales de distintas partes, o componentes, del sistema permanecen constantes.

#### Equilibrios físicos

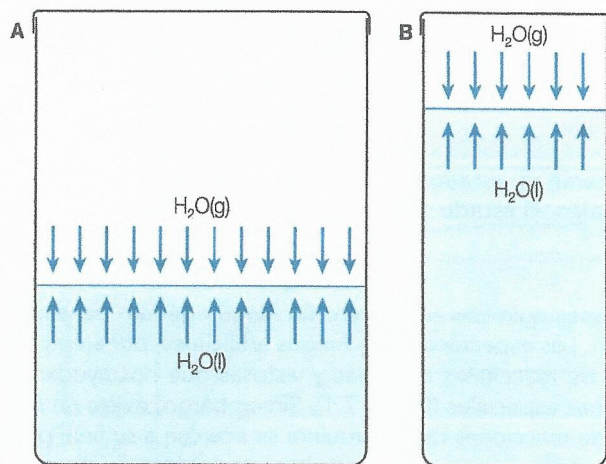
A todos nos resulta familiar el fenómeno de la evaporación. Los charcos de agua desaparecen tras un chaparrón. La propanona desaparece de la palma de nuestra mano mientras la observamos, dejándonosla fría a medida que el líquido se evapora. Se trata de sistemas abiertos: tras la evaporación, las moléculas del vapor se escapan y se mezclan con el aire. La evaporación continúa mientras las moléculas adquieren suficiente energía del entorno como para escapar de la superficie del líquido y penetrar en la atmósfera hasta que, finalmente, todo el líquido desaparece en el aire. Este proceso tiene muchas aplicaciones, como la evaporación de agua de las salinas (Figura 7.2).



■ **Figura 7.2** Las salinas incas de Maras Ollantaytambo, en Perú

En cambio, si ponemos agua en un recipiente hermético, la situación que encontramos es muy diferente. Al principio el agua se sigue vaporizando, pero el aire del recipiente acaba saturándose de vapor de agua y ya no admite más agua. Se establece un equilibrio entre el agua líquida y el aire saturado de agua que hay encima. Algunas moléculas de agua tienen todavía la suficiente energía cinética como para escapar de la superficie y entrar en fase vapor. Simultáneamente, algunas moléculas del vapor se condensan y vuelven a la fase líquida. En el equili-





■ **Figura 7.3** Efecto del área superficial sobre la evaporación de agua en un recipiente cerrado



■ **Figura 7.4** Demostración experimental del equilibrio físico entre los estados líquido y vapor mediante un recipiente hermético que contiene bromo

lo largo de un periodo de tiempo, el color del vapor se hace más intenso. Finalmente, cuando el vapor se posa completamente sobre el líquido, la intensidad del color del vapor permanece constante (Figura 7.4).

El color invariable del vapor contenido en el recipiente indica que se ha alcanzado un estado de equilibrio. Parte del bromo ha formado un vapor y parte del bromo sigue siendo un líquido. Se ha alcanzado un estado de equilibrio entre el bromo líquido y el bromo gaseoso. Este equilibrio se puede resumir de la forma siguiente:



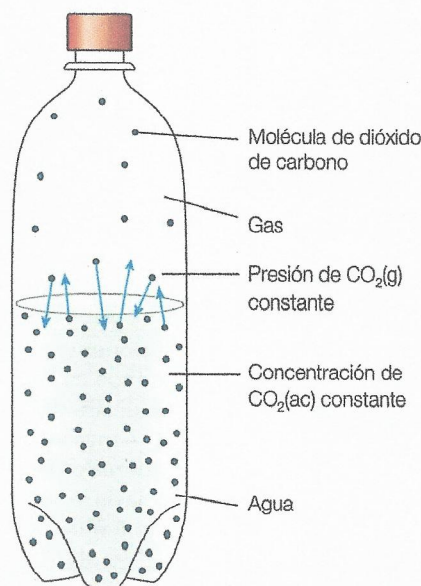
En este punto, la velocidad de evaporación y la velocidad de condensación son iguales. No hay cambio neto en las cantidades de bromo líquido y vapor de bromo presentes.

El signo de equilibrio ( $\rightleftharpoons$ ) se emplea para indicar que en el recipiente están presentes tanto el bromo líquido como el bromo gaseoso. Pero nos podemos preguntar si todas las moléculas de bromo líquido permanecen en el líquido mientras todas las moléculas de gas permanecen en estado vapor (**equilibrio estático**), o bien, si existe un intercambio de moléculas, con algunas moléculas de líquido que pasan a estado vapor mientras un número igual de moléculas de vapor se condensan y pasan a estado líquido (**equilibrio dinámico**). Los experimentos indican que las moléculas de líquido y de gas se mueven por todas partes rápidamente y de forma aleatoria, lo que da origen a nuestras ideas sobre la teoría cinética de la materia (Capítulo 1). Si aceptamos estas ideas, parece probable que el tipo de equilibrio alcanzado en el recipiente sea dinámico, más que estático. Y en este caso, la velocidad a la que las moléculas abandonan la superficie líquida y entran en el vapor es igual a la velocidad a la que otras moléculas del vapor vuelven al líquido. Se produce actividad molecular aleatoria incluso después de que los signos visuales evidentes de cambio hayan desaparecido.

La solubilidad de los gases en agua amplía estas ideas a otra situación física. Existen muchas bebidas gaseosas que llevan dióxido de carbono disuelto a presión, con lo que se forma  $\text{CO}_2(\text{ac})$  (Figura 7.5). Si queremos que el dióxido de carbono permanezca disuelto en forma de  $\text{CO}_2(\text{ac})$  debemos mantener la presión, lo cual se puede conseguir manteniendo el tapón bien enroscado. Cuando desenroscamos el tapón ligeramente, el dióxido de carbono comienza a salir de la disolución y se produce un chorro de burbujas que se puede ralentizar volviendo a enroscar el

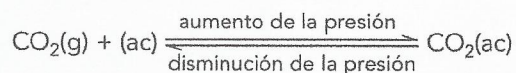


■ **Figura 7.5** Equilibrio dinámico en una botella de bebida gaseosa cerrada herméticamente. El tapón de la botella de la izquierda se ha abierto un poco y se ha vuelto a cerrar





tapón en la botella (Figura 7.5). Se dice que este proceso es una **reacción reversible**, lo que significa que puede ir en ambos sentidos.



Nuevamente, el símbolo de la flecha de doble sentido ( $\rightleftharpoons$ ) representa un equilibrio dinámico o un «estado compensado» que se explica de la manera siguiente. En la botella de bebida gaseosa, la concentración de las moléculas de dióxido de carbono disueltas en agua y la concentración de las moléculas de dióxido de carbono en fase gaseosa son constantes. Si examináramos la situación más tarde, observaríamos que las moléculas de dióxido de carbono se mueven constantemente hacia delante y hacia atrás entre las fases líquida y gaseosa (Figura 7.5). La velocidad de desplazamiento de las moléculas de dióxido de carbono desde la fase líquida hacia la fase gaseosa es la misma que la velocidad de desplazamiento de las moléculas de dióxido de carbono desde la fase gaseosa hacia el agua. Así, aunque las moléculas de dióxido de carbono se desplazan entre los dos entornos, aparentemente no hay ningún cambio.

### Enlace con la teoría del conocimiento

#### El lenguaje de la química

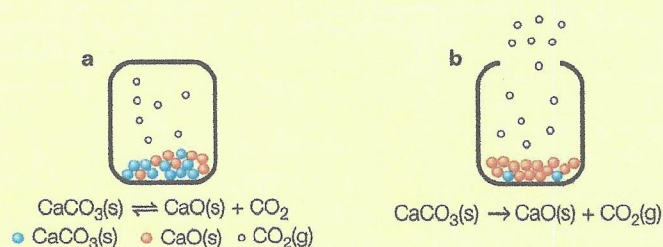
El lenguaje científico comporta una precisión que, con frecuencia, es más detallada y precisa que la que se emplea en las conversaciones cotidianas. Algunos términos, como el término *volátil*, por ejemplo, tienen significados precisos que corresponden a un contexto científico determinado y forman parte de un vocabulario específico concreto además del que corresponde a su uso normal.

Los términos «gas» y «vapor» se suelen emplear de forma intercambiable y, en la mayoría de circunstancias, esto es aceptable. El término «vapor» tiene un significado más limitado y preciso, y hace referencia a los gases formados por la evaporación de sustancias que son, por lo general, líquidos o sólidos a temperatura ambiente. En consecuencia, en el caso que acabamos de considerar, el «gas» bromo de color anaranjado-parduzco se suele denominar vapor de bromo y está en contacto directo con el bromo líquido. Los físicos emplean el término «vapor» para referirse a cualquier sustancia en fase gaseosa en unas condiciones tales que se puede licuar simplemente aumentando la presión. En estos casos son gases por debajo de su temperatura crítica (Capítulo 17).

El término *sistema cerrado* es un ejemplo más de término especializado y se refiere a un sistema en el que no se intercambia materia con el entorno externo. En la Figura 7.6 se muestra claramente la diferencia entre un sistema abierto y uno cerrado en función del resultado de la reacción asociada.

Muchas reacciones químicas se pueden estudiar sin necesidad de que tengan lugar en recipientes cerrados, ya que pueden alcanzar el equilibrio en recipientes abiertos siempre que la reacción se produzca completamente en disolución y no haya pérdida de gas.

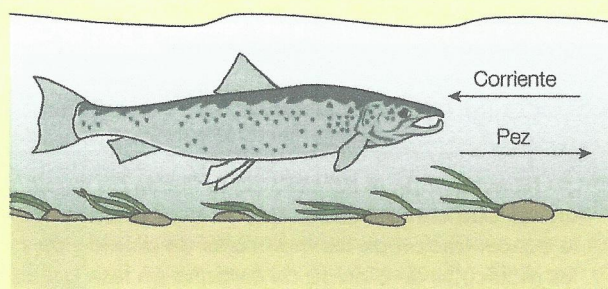
■ **Figura 7.6 a** Un sistema cerrado en el que no hay escapes de dióxido de carbono y se establece un equilibrio. **b** Un sistema abierto; en este caso el carbonato de calcio se descompone continuamente a medida que se pierde dióxido de carbono. La reacción continúa hasta el final



El término «dinámico» es fundamental para nuestra comprensión de lo que sucede en los equilibrios químicos o físicos que se pueden establecer en un sistema cerrado e implican actividad continua. Un comercio concurrido suele ser, excepto al inicio y al final de la jornada, un ejemplo de equilibrio dinámico, en el que el número de clientes que llegan se equipara al número de clientes que se van. El equilibrio dinámico es bastante distinto del «equilibrio estático» de una pelota en reposo situada a pie de un montículo (el término «estático» indica que hay una ausencia de actividad). Un comercio es un ejemplo de equilibrio estático antes de abrir sus puertas.

Otro ejemplo más de equilibrio dinámico es el de un pez que nada contracorriente a la misma velocidad de la corriente. El pez parece estático (sin movimiento), pero en realidad se encuentra en equilibrio dinámico con la corriente (Figura 7.7).





■ **Figura 7.7** Equilibrio dinámico: el pez parece estar inmóvil. Sin embargo, en realidad está nadando contracorriente a la misma velocidad a la que se mueve la corriente (pero en sentido contrario)

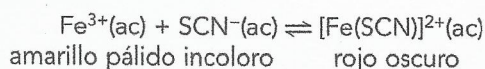
Estos ejemplos ilustran el énfasis que ponen las ciencias en la precisión del pensamiento y en la importancia del uso del lenguaje a la hora de definir los conceptos de los que se está hablando. Sin embargo, ¿es posible que esta precisión también imponga restricciones en nuestro pensamiento? ¿Restringe sutilmente nuestra capacidad de captar ideas complejas? Y, ¿existen, de hecho, aspectos de nuestras vidas y de nuestro conocimiento que se encuentran más allá del lenguaje de la ciencia?

## Equilibrios químicos



■ **Figura 7.8**  
El equilibrio entre los iones  $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$  y los iones  $\text{SCN}^{-}(\text{ac})$  se puede estudiar mediante colorimetría. Entre los dos iones se forma un complejo soluble de color rojo sangre

El equilibrio químico solo se puede producir cuando el sistema químico es cerrado. Una de las reacciones que ofrecen una demostración visual de los aspectos de un equilibrio químico es la que se basa en la prueba química para determinar la presencia de iones de hierro(III) (iones  $\text{Fe}^{3+}$ ) en disolución. Los iones acuosos de hierro(III) reaccionan con los iones tiocianato (iones  $\text{SCN}^{-}$ ) produciendo un color rojo sangre (Figura 7.8). El color rojo se debe a la presencia del ion complejo y soluble  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ .

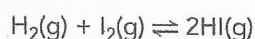


El sistema forma una mezcla de equilibrio que contiene iones  $\text{Fe}^{3+}$ , iones  $\text{SCN}^{-}$  sin reaccionar y el producto, el ion complejo  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ .

La naturaleza del equilibrio establecido por esta reacción a temperatura ambiente se puede estudiar observando el efecto de añadir varios iones sobre la intensidad del color rojo de la disolución. Se trata de algo que podemos hacer con un colorímetro siempre y cuando se utilicen suficientes disoluciones diluidas. Así podemos evitar cualquier sesgo producido por la observación directa con nuestros propios ojos. Si añadimos unas cuantas gotas de una disolución que contiene una sal soluble de hierro(III) a una disolución en equilibrio, el color de la disolución se oscurece. Se ha alcanzado rápidamente un nuevo estado de equilibrio en el que la concentración de  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  es mayor que antes. El aumento de la concentración de  $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$  se ha traducido en el aumento de la concentración del ion complejo.

Análogamente, podemos aumentar la concentración de  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{ac})$  añadiendo unas cuantas gotas de disolución de tiocianato de potasio a la disolución en equilibrio. El color rojo se intensifica nuevamente. Así podemos observar que se ha establecido una mezcla en equilibrio mediante una reacción química. Este equilibrio dinámico entre los iones de la mezcla se puede alterar simplemente añadiendo algunas sustancias a la mezcla.

Las reacciones químicas reversibles alcanzan este estado compensado de equilibrio cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan. Si esto es así, en unas condiciones determinadas se debería alcanzar la misma mezcla de equilibrio tanto si empezamos con las sustancias químicas en un lado de la ecuación o en el otro. Por ejemplo, la reacción que tiene lugar en fase gaseosa



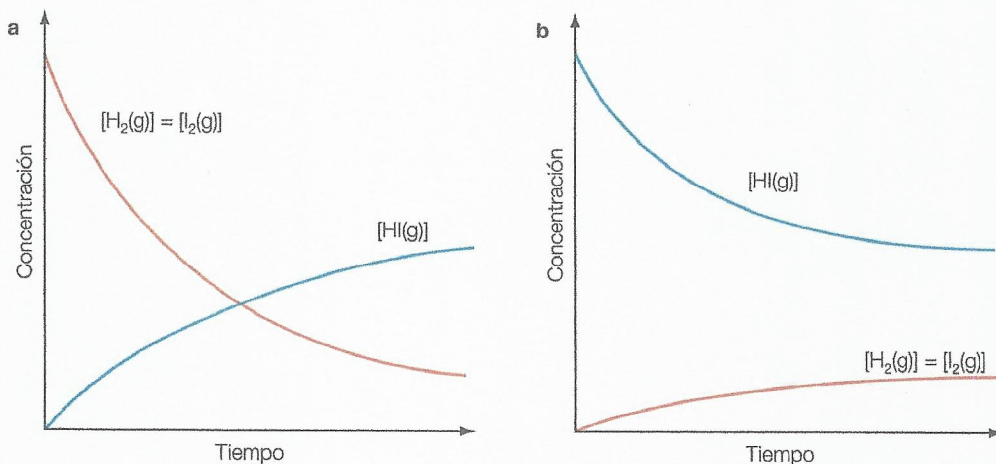
se ha estudiado en diversas condiciones. La reacción se puede detener rápidamente (apagar) mediante enfriamiento y la cantidad de yodo presente en la mezcla de equilibrio se puede determinar



mediante valoración con tiosulfato de sodio. En la Figura 7.9 se ilustra el tipo de resultados que se obtienen en estudios de esta índole. Fíjate en que se alcanzan las mismas concentraciones de equilibrio de  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{I}_2(\text{g})$  y  $\text{HI}(\text{g})$  con independencia del sentido en que nos dirijamos al equilibrio.

■ **Figura 7.9**

a Representación gráfica de la concentración de reactivos y productos en función del tiempo cuando reaccionan cantidades iguales de hidrógeno gaseoso y de vapor de yodo  
b Representación gráfica en la que se muestra la consecución del mismo estado de equilibrio mediante la descomposición de yoduro de sodio vapor a la misma temperatura



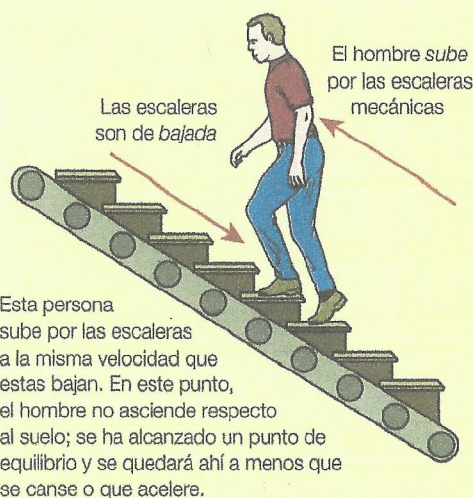
- 1 a ¿Cuáles son las características de una reacción reversible en un estado de equilibrio dinámico?  
b ¿Cuáles son las condiciones necesarias para que se alcance un equilibrio?
- 2 Cuando se mezclan los gases tetraóxido de dinitrógeno y monóxido de nitrógeno en una proporción 1 : 2, ambos gases reaccionan lentamente para formar el compuesto de color azul trióxido de dinitrógeno, según la siguiente ecuación:  

$$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_3(\text{g})$$
  - a Esboza una gráfica donde se represente la variación de las concentraciones de los reactivos y los productos en función del tiempo de mezclado transcurrido hasta que se alcanza el equilibrio. En el equilibrio, la concentración de producto es menor que la de los reactivos iniciales.
  - b Esboza una gráfica donde se represente la variación de las velocidades de las reacciones directa e inversa a medida que la reacción progresa hacia el equilibrio.

## Enlace con la teoría del conocimiento

### El tamaño importa

Por su propia naturaleza, las características esenciales de un estado de equilibrio físico o químico están a un nivel submicroscópico, más allá de nuestra vista. Para poder dar sentido a lo que entendemos que está sucediendo a este nivel, a menudo es necesario emplear analogías o experimentos mentales que nos ayuden a crear «imágenes» mentales de lo que está ocurriendo en esas situaciones.



■ **Figura 7.10** Una analogía útil del equilibrio dinámico es la de una persona que intenta subir por unas escaleras mecánicas que bajan

Se han sugerido diversas analogías para describir los equilibrios dinámicos a nivel molecular (véase la Figura 7.7 en páginas anteriores). Una de las que se emplea con mayor frecuencia es la de una persona caminando o corriendo hacia arriba por unas escaleras mecánicas que van «hacia abajo» a la misma velocidad a la que descenden los escalones. La persona se mueve y la escalera también, pero el efecto global es que la persona permanece sobre el mismo punto de la pendiente (Figura 7.10). Una analogía similar sería la de una persona que camina o corre sobre una cinta de correr a una velocidad apropiada.

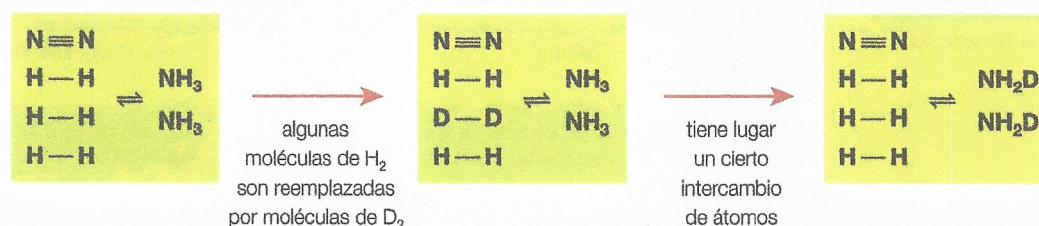
Estas analogías siempre pueden tener sus puntos flacos pero, en todo caso, intentan trasladar la idea de un cambio continuo que produce una situación estable en la que determinadas propiedades globales no se alteran. Uno de los «experimentos mentales» que puedes intentar hacer es imaginarte que eres uno de los átomos de una mezcla en equilibrio, por ejemplo un átomo de nitrógeno de una molécula de amoníaco. Imagínate que te separas de la molécula de amoníaco y pasas a formar parte de una molécula de nitrógeno,  $\text{N}_2$ , pero eso solo ocurre si otro átomo de nitrógeno hace lo propio, pasar de una molécula de nitrógeno a una de amoníaco. Entonces puedes imaginarte formando parte de un equilibrio dinámico.



### Sondear el mundo submicroscópico: el etiquetado isotópico

Podemos llevar a cabo experimentos equivalentes a estos experimentos mentales empleando isótopos radiactivos o «pesados» (Capítulo 2) de un elemento asociado a la reacción. De este modo, podemos «etiquetar» determinados átomos y demostrar que el movimiento se sigue produciendo aunque el sistema se encuentre en equilibrio. Se puede poner en marcha un experimento para demostrar que existe intercambio dinámico de átomos entre las moléculas de una mezcla en equilibrio. Un isótopo pesado es un isótopo cuyo núcleo contiene uno o más neutrones adicionales. Por ejemplo, el deuterio ( ${}^2\text{H}$ ), al que a veces se designa con el símbolo D, es un isótopo del hidrógeno en el que el núcleo de cada átomo contiene tanto un neutrón como un protón. En los estudios realizados sobre el equilibrio del amoníaco, parte del hidrógeno se reemplaza por una cantidad igual de «hidrógeno pesado»,  $\text{D}_2$ . Desde el punto de vista químico, las moléculas de  $\text{D}_2$  se comportan exactamente de la misma manera que las moléculas de  $\text{H}_2$  y toman parte en la reacción (Figura 7.11). Cuando se analiza seguidamente la nueva mezcla de equilibrio mediante un espectrómetro de masas (Capítulo 2), se detectan trazas de  $\text{NH}_2\text{D}$ ,  $\text{NHD}_2$ ,  $\text{ND}_3$  y  $\text{HD}$ . Este resultado solo puede tener lugar si en la mezcla de equilibrio existe un intercambio de átomos entre las moléculas de amoníaco, hidrógeno y deuterio.

■ **Figura 7.11**  
Incorporación del deuterio a la molécula de amoníaco dentro de la mezcla de equilibrio formada por amoníaco, hidrógeno y deuterio



### ■ El estado de equilibrio

A partir de lo que hemos explicado hasta ahora, podemos resumir las características fundamentales de los equilibrios dinámicos de la manera siguiente:

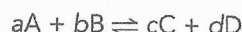
- Un equilibrio dinámico solo se puede establecer en un sistema cerrado. No puede haber ni pérdida ni ganancia de materia hacia el entorno o desde este.
- En el equilibrio, propiedades macroscópicas como las cantidades de las diversas sustancias involucradas permanecen invariables bajo las condiciones dadas. Las cantidades de reactivos y de productos permanecen constantes.
- El equilibrio es dinámico, no estático. A nivel submicroscópico, las partículas presentes continúan formando parte de los procesos directos e inversos.
- En el equilibrio, las velocidades de las reacciones directas e inversas son iguales, de manera que no tiene lugar ningún cambio neto.
- Bajo las condiciones dadas, el estado de equilibrio se puede alcanzar desde cualquiera de los dos sentidos. Se puede obtener una mezcla con una composición de equilibrio dada tanto si se empieza con las sustancias del lado izquierdo de la ecuación de la reacción reversible, como si se empieza con las del lado derecho.
- La naturaleza dinámica de estos equilibrios significa que son estables bajo condiciones fijas pero sensibles a las alteraciones que se puedan producir en estas condiciones. Esta sensibilidad inmediata a los cambios de las condiciones, como las alteraciones de la temperatura, el pH o la concentración de un reactivo, se pueden tomar como una indicación de que el sistema estaba ciertamente en equilibrio.
- Los equilibrios químicos que estudiaremos en estos capítulos son todos ellos ejemplos de equilibrios homogéneos. Los reactivos y los productos están en la misma fase, ya sea en estado gaseoso o líquido, o en disolución acuosa.

### ■ La constante de equilibrio

El estudio cuantitativo de muchos equilibrios químicos ha demostrado que la ley de equilibrio que enunciaremos a continuación se puede aplicar a estos sistemas. El estado de equilibrio de una reacción reversible concreta se puede definir mediante una constante cuyo valor numérico se puede determinar a partir de la relación entre las concentraciones de equilibrio de los productos y las de los reactivos. Esta constante se conoce como **constante de equilibrio**,  $K_c$ , de la reacción.



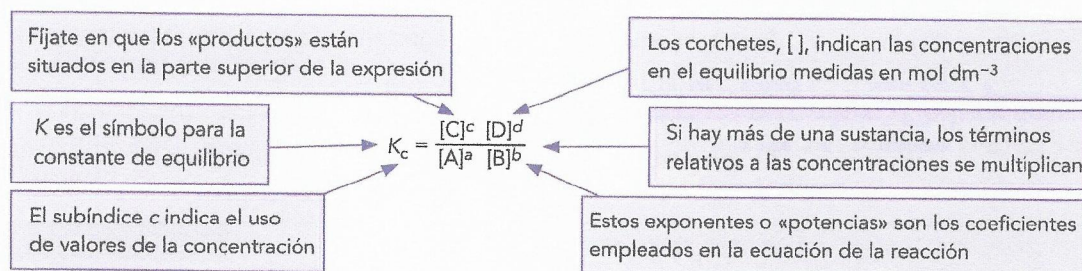
Podemos escribir una expresión de  $K_c$  para una reacción general de equilibrio:



donde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  representan los coeficientes [las cantidades de cada sustancia (en moles)] de la ecuación. Así:

$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

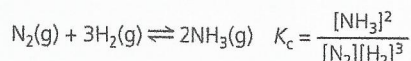
Es importante remarcar que los valores de la concentración que aparecen en la expresión anterior *deben* ser los correspondientes al equilibrio, no los valores iniciales, por lo que utilizamos los términos  $[C]_{eq}$  etc. y, estrictamente hablando, es así como deberíamos escribir la expresión. Sin embargo, esta parecería demasiado abigarrada y, generalmente, se escribe tal como se resume a continuación:



También debemos remarcar que la constante de equilibrio,  $K_c$ , es constante para una temperatura dada. Si la temperatura varía, el valor de  $K_c$  variará. Se trata de una expresión general de la **ley de equilibrio**, que se deberá adaptar a la reacción concreta que estemos estudiando.

### Ejemplo resuelto

Utiliza las cifras que aparecen en la Tabla 7.1 para demostrar que el empleo de este tipo de relación matemática con las concentraciones de equilibrio para una reacción determinada produce un valor constante.



■ **Tabla 7.1**

*Resultados de tres experimentos sobre la reacción de síntesis del amoníaco a 500 °C*

	$[\text{N}_2]/\text{mol dm}^{-3}$	$[\text{H}_2]/\text{mol dm}^{-3}$	$[\text{NH}_3]/\text{mol dm}^{-3}$
Experimento 1	0,922	0,763	0,157
Experimento 2	0,399	1,197	0,203
Experimento 3	2,59	2,77	1,82

Sustituyendo los valores procedentes de la Tabla 7.1:

$$\text{Experimento 1: } K_c = \frac{(0,157)^2}{0,922 \times (0,763)^3} = 0,0602$$

$$\text{Experimento 2: } K_c = \frac{(0,203)^2}{0,399 \times (1,197)^3} = 0,0602$$

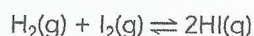
$$\text{Experimento 3: } K_c = \frac{(1,82)^2}{2,59 \times (2,77)^3} = 0,0602$$

Obtenemos un valor constante para los tres experimentos.

## ■ Diferentes valores de la constante de equilibrio para la misma reacción

### Invertir la reacción

Cuando aplicamos la ley de equilibrio a una reacción concreta es importante escribir en primer lugar la ecuación de la reacción que vamos a estudiar. Usando un ejemplo que vimos anteriormente:

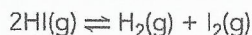




Las concentraciones de las sustancias del miembro derecho (productos) de la ecuación se escriben en el numerador (la parte superior de la fracción), mientras que las concentraciones de las sustancias del miembro izquierdo (reactivos) se escriben en el denominador (la parte inferior de la fracción). Así, la expresión de la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Es importante acompañar  $K_c$  de la ecuación química relevante para la reacción que estemos considerando. El valor de  $K_c$  es un número que indica hasta qué punto está situado el equilibrio hacia el miembro derecho de la ecuación que hemos escrito; por tanto, es crucial que tengamos muy clara la ecuación a la que se aplica  $K_c$ . Supongamos que el valor de  $K_c$  para la ecuación anterior fuera igual a  $X$  a una temperatura determinada, ¿cuál sería el valor de  $K_c$  para la reacción escrita como la descomposición del yoduro de hidrógeno?



Para esta ecuación inversa, la constante de equilibrio,  $K'_c$ , a la misma temperatura es:

$$K'_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{1}{X}$$

En general, los valores (a la misma temperatura) para las ecuaciones directa e inversa de un sistema en equilibrio están relacionados de este modo:

$$K'_c = \frac{1}{K_c} \quad \text{o} \quad K_c^{-1}$$

es decir, el valor de la constante de equilibrio para la reacción inversa es el recíproco del valor correspondiente a la reacción directa.

La ley de equilibrio es, en gran parte, una ley determinada experimentalmente. La estructura básica de la expresión para una reacción en concreto se confirma por el hecho de que el valor de  $K_c$  se mantiene constante a lo largo de una serie de experimentos realizados a una temperatura dada. En la Tabla 7.2a se muestran los valores de  $K_c$  obtenidos en una serie de experimentos en los que reaccionan hidrógeno y yodo en un recipiente hermético a 700 K. Estos resultados indican que se obtiene un valor constante de 54 cuando se introducen las concentraciones de equilibrio en la expresión:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

En la Tabla 7.2b se muestran los resultados de más experimentos en los que el equilibrio a 700 K se alcanza desde el otro sentido de la reacción. Estos resultados demuestran la relación de reciprocidad que cumplen las constantes de equilibrio determinadas a partir de los dos conjuntos de experimentos.

■ **Tabla 7.2a**  
Resultados para una serie de experimentos sobre la reacción  
 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

	$[\text{H}_2]_{\text{eq}}/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$[\text{I}_2]_{\text{eq}}/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$[\text{HI}]_{\text{eq}}/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$K_c$
Experimento 1	4,56	0,74	13,49	54
Experimento 2	3,56	1,25	15,50	54
Experimento 3	2,25	2,34	16,86	54

■ **Tabla 7.2b**  
Resultados para una serie de experimentos sobre la reacción  
 $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$

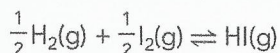
	$[\text{H}_2]_{\text{eq}}/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$[\text{I}_2]_{\text{eq}}/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$[\text{HI}]_{\text{eq}}/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$K'_c$	$K_c (1/K'_c)$
Experimento 4	0,48	0,48	3,52	0,0186	54
Experimento 5	0,50	0,50	3,67	0,0186	54

Podemos ver que cuando tratamos una reacción reversible es importante que indiquemos claramente la ecuación de la reacción. Aunque la reacción sea reversible, nos seguimos refiriendo a las especies situadas en el miembro derecho de la ecuación como «productos» y a las situadas en el miembro izquierdo como «reactivos». La estructura de la expresión de equilibrio depende del sentido en el que escribamos la ecuación, igual que sucede con el valor de  $K_c$  que obtenemos a partir de esta expresión. También estudiaremos brevemente que el sentido en el que escribimos la ecuación también es importante a la hora de predecir los ajustes que tendrán lugar en una mezcla de equilibrio cuando cambien las condiciones.



## Cambiar la estequiometría

Podemos ilustrar la importancia de explicitar la ecuación en la que se basa el valor de  $K_c$  mediante un ejemplo más, en el que consideramos nuevamente la reacción entre el hidrógeno y el yodo. Podemos escribir la ecuación para la reacción de la forma siguiente:



La expresión de equilibrio obtenida a partir de esta ecuación es:

$$K_c'' = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{I}_2]^{\frac{1}{2}}}$$

y el valor de la constante a 700 K es 7,3. Comparemos este valor con el valor 54 que aparece en la Tabla 7.2a para la ecuación  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  a 700 K. Podemos observar que

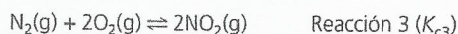
$$K_c'' = \sqrt{K_c}$$

## Reacciones en cadena

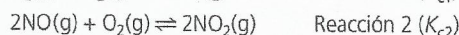
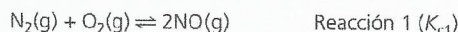
Las reacciones entre los óxidos de nitrógeno son interesantes para ilustrar la relación entre el valor total de  $K_c$  para una secuencia de reacciones y los valores individuales correspondientes a las distintas etapas.

### Ejemplo resuelto

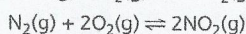
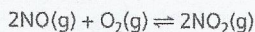
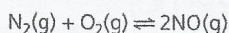
Demuestra que el valor de  $K_c$  para la reacción



viene dado por  $K_{c3} = K_{c1} \times K_{c2}$  donde las reacciones 1 y 2 son las siguientes:



Las reacciones 1 y 2 son reacciones secuenciales que, sumadas, dan lugar a la ecuación global para la reacción 3:



Ahora necesitamos establecer las expresiones para  $K_{c1}$ ,  $K_{c2}$  y  $K_{c3}$ , respectivamente.

$$K_{c1} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \quad K_{c2} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} \quad K_{c3} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2}$$

Y a continuación necesitamos calcular la expresión para  $K_{c1} \times K_{c2}$ .

$$K_{c1} \times K_{c2} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \times \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2}$$

Esta es la expresión para  $K_{c3}$ .

Por tanto,  $K_{c3} = K_{c1} \times K_{c2}$

En general, para las reacciones que tienen lugar en cadena, el valor  $K_c$  global es igual al producto de los valores  $K_c$  individuales correspondientes a las etapas individuales de la reacción. Las reacciones «acopladas» de este tipo son especialmente importantes en bioquímica, donde es posible que se produzcan unas diez reacciones enlazadas de esta manera (véase la página 223).

En la Tabla 7.3 se resumen las relaciones que hemos establecido entre las expresiones de equilibrio para reacciones que están relacionadas entre sí en las distintas situaciones que hemos estudiado.

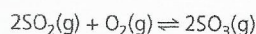
■ **Tabla 7.3**  
La constante de equilibrio para la misma reacción a la misma temperatura se puede expresar de varias maneras

Cambio en la ecuación de la reacción	Expresión de la constante de equilibrio	Constante de equilibrio
Invertir el sentido de la reacción	Recíproco de la expresión	$K_c^{-1}$
Reducir a la mitad los coeficientes estequiométricos	Raíz cuadrada de la expresión	$\sqrt{K_c}$
Duplicar los coeficientes estequiométricos	Cuadrado de la expresión	$K_c^2$
Secuencia de reacciones	Multiplicar los valores de las etapas individuales	$K_c = K_{c1} \times K_{c2} \times K_{c3} \dots$



**Ejemplo resuelto**

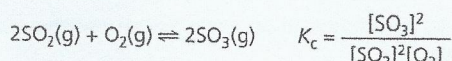
Escribe la expresión de equilibrio para la siguiente reacción reversible. Se trata de un ejemplo de equilibrio homogéneo.



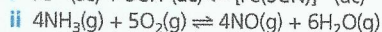
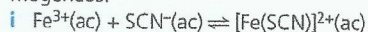
Recuerda que debes tener en cuenta la ecuación escrita. La concentración de trióxido de azufre estará en la parte superior de la expresión de equilibrio. Recuerda también que debes incluir los coeficientes de ajuste de la ecuación en forma de potencias en la expresión de  $K_c$ .

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3(\text{g})]^2}{[\text{SO}_2(\text{g})]^2[\text{O}_2(\text{g})]}$$

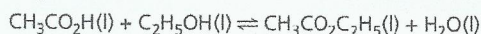
Como puedes ver, en la expresión de equilibrio se incluyen los símbolos de estado para cada sustancia con el objeto de subrayar que se trata de un equilibrio homogéneo. Sin embargo, los puedes omitir para que la expresión sea menos abigarrada a menos que se te pida explícitamente que los incluyas. Así, la respuesta a la pregunta sería:



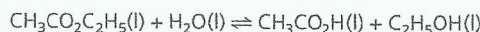
**3 a** Escribe las expresiones de equilibrio para las siguientes reacciones reversibles, todas ellas ejemplos de equilibrios homogéneos.



**b i** La siguiente reacción es una reacción de esterificación en la que se produce etanoato de etilo:



ii El valor de  $K_c$  para la reacción anterior a 25 °C es 4,0. Experimentalmente, nos podemos dirigir hacia este equilibrio desde el sentido contrario. ¿Cuál es el valor de  $K_c$  para esta reacción, la hidrólisis del etanoato de etilo, a 25 °C?



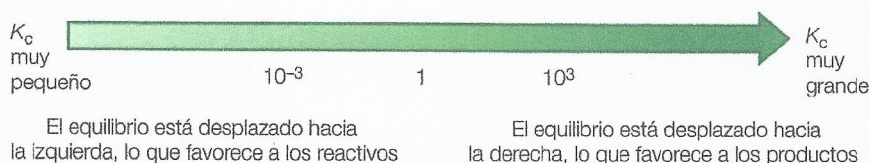
## Unidades de la constante de equilibrio ( $K_c$ )

Cuando calculamos un valor normal de la constante de equilibrio,  $K_c$ , de una reacción, debemos tener en cuenta que los valores de las concentraciones que introducimos en la ecuación *deben* estar expresados numéricamente en  $\text{mol dm}^{-3}$ . Estrictamente hablando, los valores que introducimos deberían ser los valores de la «actividad» y no los de la concentración. En el caso de los gases y de las disoluciones relativamente diluidas, los valores de la concentración son lo suficientemente cercanos a los valores de la «actividad» como para que su uso no introduzca ningún error significativo en los cálculos. Los valores de la «actividad» de las sustancias son simplemente números, sin unidades. Por tanto, podemos concluir que *todo valor de  $K_c$  será también simplemente un número sin unidades con independencia de la reacción que estemos estudiando*. De hecho, en los exámenes de IB no se te pedirá que expreses los valores de  $K_c$  con unidades.

## ■ ¿Hasta dónde llega una reacción?

La magnitud de  $K_c$  nos ofrece una indicación práctica de hasta dónde ha llegado una reacción respecto a su finalización bajo unas condiciones dadas (Figura 7.12). Cuanto mayor es el valor de  $K_c$ , más hacia la derecha se encuentra el estado de equilibrio para esa temperatura. Esta relación tiene su origen en la estructura de la expresión de equilibrio.

**Figura 7.12**  
Una ilustración de cómo el valor de  $K_c$  indica la posición de un equilibrio



Un valor de  $K_c$  elevado indica que en el equilibrio hay una elevada proporción de productos en comparación con la de reactivos. En este caso decimos que el equilibrio está desplazado hacia la





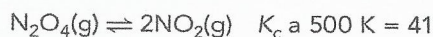


Si se añaden iones  $(\text{OH})^-$  a esta disolución de color naranja, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para eliminar estos iones. La disolución se vuelve de nuevo amarilla porque se favorece la formación de iones cromato(VI).

## ■ Relación entre la constante de equilibrio ( $K_c$ ) y el cociente de reacción ( $Q_c$ )

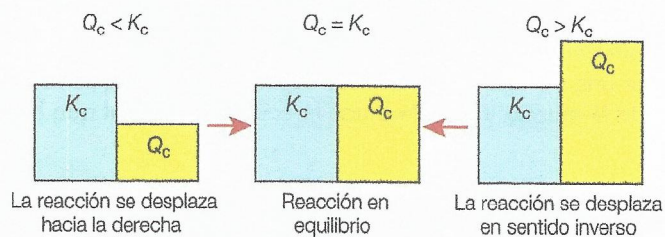
En la discusión anterior hemos remarcado que las concentraciones que introducimos en la expresión del equilibrio cuando calculamos  $K_c$  deben ser las que tienen lugar una vez establecido el equilibrio. Sin embargo, podemos utilizar la misma expresión general (esta vez con valores de la concentración no correspondientes al equilibrio) para predecir cómo reaccionará una mezcla determinada. En estos casos el valor calculado se conoce como **cociente de reacción**,  $Q_c$ .

Para ilustrar su significado podemos emplear la siguiente reacción,



Supongamos una mezcla de tetraóxido de dinitrógeno ( $2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) y de óxido de nitrógeno(IV) ( $6 \text{ mol dm}^{-3}$ ) contenida en un tubo sellado a 500 K. ¿Hacia dónde se desplazará la composición de la mezcla por efecto de la reacción, hacia la izquierda o hacia la derecha? O bien, ¿cambiará en realidad la composición de la mezcla? Si introducimos estas concentraciones en la expresión para el cociente de reacción,  $Q_c$ , obtenemos el siguiente valor:

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 18$$



■ **Figura 7.14** Las magnitudes relativas del cociente de reacción y de la constante de equilibrio indican hacia qué sentido tiende a desplazarse la mezcla de reacción

Por tanto, en este caso,  $Q_c$  es menor que  $K_c$ , y, en consecuencia, la reacción se desplazará hacia la derecha para producir más óxido de nitrógeno(IV) y acabar alcanzando el equilibrio.

Este ejemplo ilustra el hecho de que la comparación del valor de  $Q_c$  con el valor de la constante de equilibrio,  $K_c$ , permite predecir el sentido de la reacción (véase la Figura 7.14):

- Si  $Q_c < K_c$  la reacción se desplazará hacia la derecha, generando más producto para alcanzar el equilibrio.
- Si  $Q_c = K_c$  la reacción está en equilibrio.
- Si  $Q_c > K_c$  la reacción se desplazará hacia la izquierda, generando más reactivo para alcanzar el equilibrio.

El valor de  $Q_c$  en relación con el de  $K_c$  nos indica, por tanto, en qué sentido debe proceder cualquier reacción neta cuando el sistema se desplace hacia su estado de equilibrio. Vale la pena remarcar, sin embargo, que esta predicción no hace referencia a la *velocidad* a la que se puede alcanzar el equilibrio. Ciertamente, algunas reacciones solo alcanzan el equilibrio muy lentamente. Por ejemplo, la reacción de esterificación mencionada en la pregunta 8 de la página 241 puede tardar varias semanas en alcanzar el equilibrio en ausencia de catalizador. Las estalactitas que cuelgan de los techos de las cuevas en las regiones de piedra caliza tardan periodos geológicos de tiempo en formarse. Por tanto, es bueno recordar que en algunos casos la predicción basada en  $Q_c$  puede no llegar a término porque la reacción puede ser tan lenta en ambos sentidos que el equilibrio nunca se llega a alcanzar.



## ■ El principio de Le Châtelier

Cuando las condiciones bajo las que se ha establecido un equilibrio químico cambian, se produce un efecto sobre el «estado de equilibrio». ¿Podemos predecir el efecto de estos cambios? Por supuesto que sí, basándonos en un principio que propuso por primera vez el químico francés Henri Le Châtelier. (No es necesario que aprendas el enunciado del principio para el IB porque algunas de las versiones publicadas emplean un lenguaje bastante complejo. No obstante, puede resultarte muy útil tener en mente una versión simple cuando resuelvas problemas.) Este principio es un enunciado descriptivo de lo que ocurre cuando un equilibrio dinámico se ve alterado por un cambio en las condiciones y no es, en todo caso, una explicación de por qué ocurren estos cambios. En pocas palabras, el sistema se opone al cambio respondiendo en sentido contrario (Figura 7.15). Por ejemplo, si añadimos más cantidad de un reactivo, el sistema reacciona para eliminarlo; si eliminamos producto, el sistema reacciona para reemplazarlo.



■ **Figura 7.15**  
Henri Le Châtelier,  
1850-1936, y la idea  
central del principio de  
Le Châtelier



### ¡CONTRARRESTA: SE OPONE!

- Si calentamos la reacción: el equilibrio se desplaza para enfriarla.
- Si enfriamos la reacción: el equilibrio se desplaza para calentarla.
- Si aumentamos la presión: el equilibrio se desplaza para disminuirla.
- Si disminuimos la presión: el equilibrio se desplaza para aumentarla.

Los posibles cambios en las condiciones que necesitamos considerar son:

- cambios en las concentraciones de los reactivos o de los productos
- cambios en la presión para la reacción en fase gaseosa
- cambios en la temperatura
- la presencia de un catalizador.

Este principio general tiene mucha importancia desde el punto de vista industrial porque permite a los químicos alterar las condiciones de la reacción para producir un aumento de la cantidad de producto y, por tanto, aumentar la rentabilidad de un proceso químico.

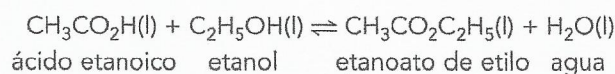
Fíjate que, en todos los casos, una vez se haya establecido el equilibrio tras el cambio, el valor de  $K_c$  permanecerá inalterado excepto cuando haya un cambio en la temperatura (Tabla 7.5).

■ **Tabla 7.5**  
Resumen general de los  
efectos del cambio de  
las condiciones sobre el  
estado de equilibrio

Cambio realizado	Efecto sobre el «estado de equilibrio»	Valor de $K_c$
Concentración de uno de los componentes de la mezcla	Cambia	Permanece invariable
Presión	Cambia si la reacción comporta un cambio en el número total de moléculas de gas	Permanece invariable
Temperatura	Cambia	Cambia
Empleo de un catalizador	No cambia	Permanece invariable

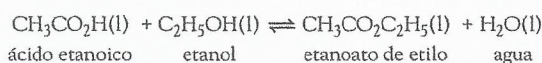
## Cambios en la concentración

Consideremos la reacción de esterificación que vimos anteriormente:



Si eliminamos parte del agua de la mezcla de equilibrio podemos predecir que reaccionarán más ácido etanoico y más alcohol para reemplazarla, produciendo más éster. De hecho, esto se puede conseguir añadiendo a la mezcla unas cuantas gotas de ácido sulfúrico concentrado, que proporciona iones hidrógeno,  $\text{H}^+$ , los cuales actúan como un catalizador de la reacción, además de actuar como agente deshidratante que elimina agua de la mezcla. La adición de ácido favorece la producción del éster porque, al eliminar el agua, desplaza el estado de equilibrio hacia la derecha.

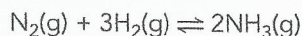
Paso 2: el equilibrio se desplaza hacia la derecha para reemplazar el  $\text{H}_2\text{O}$



Paso 1: producto eliminado



La producción de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) es un proceso industrial enormemente importante que depende de una reacción reversible. La reacción asociada es:

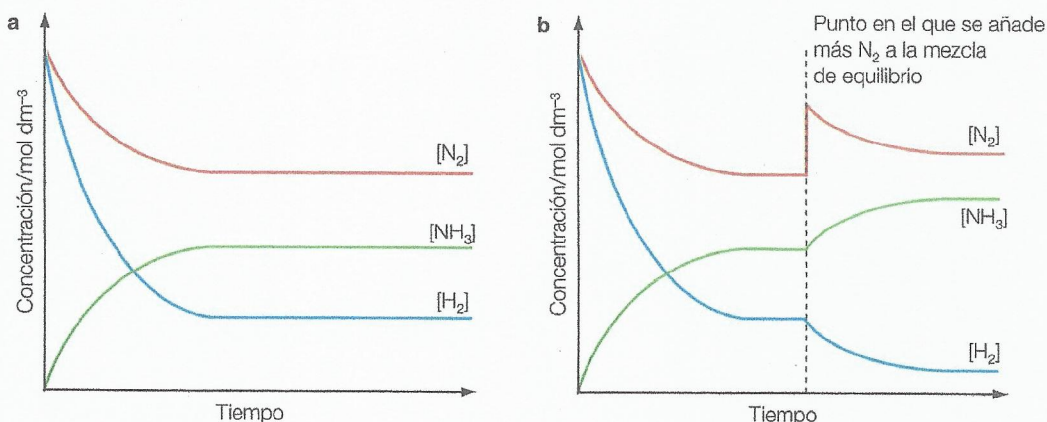


Esta reacción se ha estudiado exhaustivamente a causa de su importancia económica. Por ejemplo, ¿qué efecto tendría sobre el equilibrio el hecho de aumentar la concentración de nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción?

Antes de añadir más nitrógeno gaseoso al sistema, las concentraciones de equilibrio de los reactivos eran constantes (Figura 7.16a). Seguidamente, tras un breve periodo de tiempo inmediatamente después de la adición de más nitrógeno, el sistema ya no está en equilibrio. Para que el sistema vuelva al equilibrio se tiene que consumir parte del nitrógeno añadido, convirtiéndose en más amoníaco. Se establece entonces un nuevo equilibrio con distintas concentraciones tanto de los reactivos como de los productos y, lo que es más importante, la concentración de amoníaco en el equilibrio ha aumentado (Figura 7.16b).

■ Figura 7.16

a Se ha establecido un equilibrio entre el  $\text{N}_2$ , el  $\text{H}_2$  y el  $\text{NH}_3$  b Una vez alterado el equilibrio, se establece un nuevo estado de equilibrio en la que hay más amoníaco



La adición de más nitrógeno gaseoso al sistema ha tenido el efecto predicho por el principio de Le Châtelier. El sistema ha contrarrestado el cambio consumiendo parte del nitrógeno añadido para producir más amoníaco gaseoso.

En general:

- el aumento de la concentración de un reactivo desplaza el estado de equilibrio hacia la derecha, favoreciendo la reacción directa y aumentando las concentraciones de equilibrio de los productos.

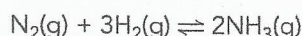
Y, a la inversa, el opuesto de esta afirmación también es cierto:

- la adición de más producto a una mezcla de equilibrio desplaza la posición del equilibrio hacia la izquierda; y la reacción inversa se ve favorecida.

Fíjate en que cuando se introducen las nuevas concentraciones de equilibrio en la expresión de equilibrio, el valor de  $K_c$  se mantiene invariable.

### Relación entre el principio de Le Châtelier y el cociente de reacción, $Q_c$

Tal como hemos remarcado anteriormente, el principio de Le Châtelier nos ofrece una herramienta descriptiva muy útil que nos ayuda a predecir los efectos de un cambio en las condiciones en las que se produce un equilibrio químico. Sin embargo, no nos ofrece una explicación para estos efectos. El uso del cociente de reacción,  $Q_c$ , puede proporcionarnos una nueva perspectiva para entender por qué el cambio en la concentración de un componente de una mezcla en equilibrio da origen al efecto que observamos. Tomemos como ejemplo la siguiente reacción:

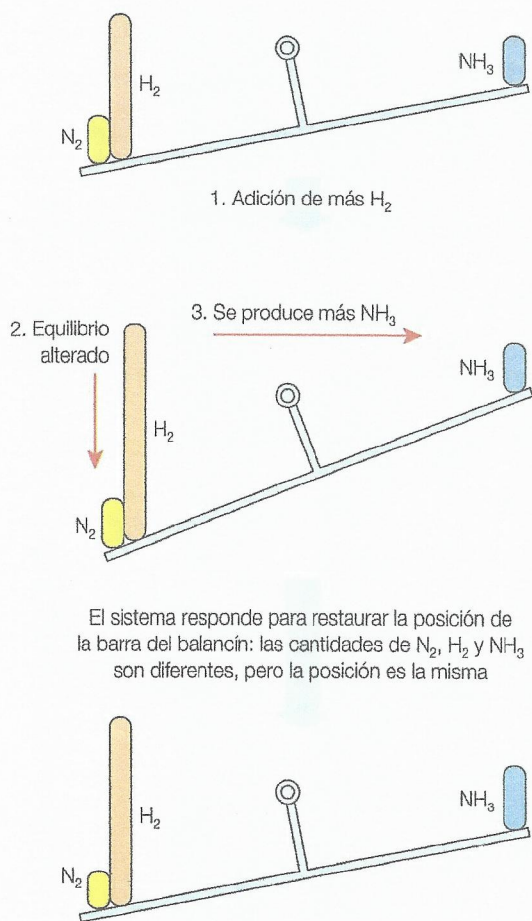


En el equilibrio:

$$Q_c = K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

Si añadimos más hidrógeno a la mezcla en equilibrio, el valor del denominador de  $Q_c$  aumenta, de manera que  $Q_c$  ya no es igual que  $K_c$  (es menor), y, por tanto, la reacción se ajusta para aumentar el valor de  $Q_c$  produciendo más amoníaco (véase la parte superior de la página).





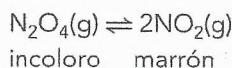
■ **Figura 7.17** Representación esquemática del efecto de añadir más hidrógeno a la mezcla en equilibrio correspondiente a la síntesis del amoníaco

El argumento que acabamos de resumir se puede ilustrar mediante la analogía del «balancín», tal como se muestra en la Figura 7.17. Aquí, el ángulo que forma la barra con la horizontal representa la composición de la mezcla en equilibrio (el equivalente gráfico de  $K_c$ ). A una temperatura determinada, el valor de  $K_c$  es constante. Por tanto, el sistema debe responder a cualquier cambio en la composición de la mezcla de manera que se restaure el ángulo original.

## Cambio de la presión en una reacción en fase gaseosa

El cambio de la presión a la que tiene lugar una reacción química solo afecta a las reacciones en las que participan gases. Las fases sólida y líquida son esencialmente no compresibles en este contexto, y, por tanto, las reacciones en las que aparecen estas fases no se ven afectadas por los cambios de presión. En realidad, las reacciones en fase gaseosa solo se ven afectadas por un cambio en la presión si la reacción comporta un cambio en el número de moléculas en ambos miembros de la ecuación.

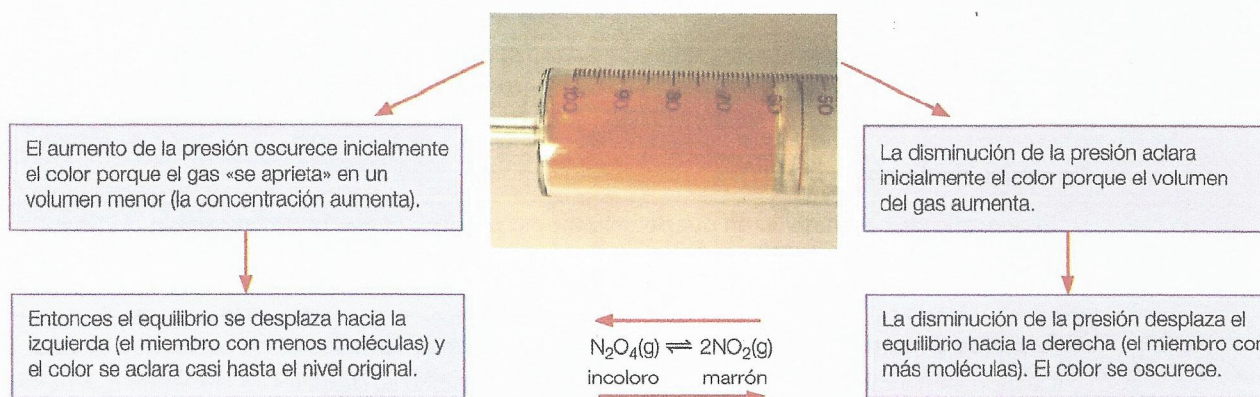
Existe una reacción directa entre el número de moléculas de un gas en un recipiente y la presión que ejerce el gas. En consecuencia, si una reacción en equilibrio está sujeta a un aumento de la presión, el sistema responderá favoreciendo al miembro de la ecuación con el menor número de moléculas de manera que, al hacerlo, se reduzca la presión. El estudio de la reacción de descomposición del tetraóxido de dinitrógeno ( $N_2O_4$ ) es muy adecuado en este contexto porque el cambio de la presión se puede seguir gracias al cambio de color observado. El tetraóxido de dinitrógeno es un gas incoloro que se descompone en dióxido de nitrógeno gaseoso, de color marrón.



Se puede preparar una mezcla de estos gases en equilibrio en el interior de una jeringuilla con gas a una temperatura determinada (Figura 7.18). Podemos cambiar la presión de la mezcla de reacción empujando el émbolo hacia dentro o bruscamente hacia fuera, y comparando el color resultante de la mezcla gaseosa con el color original. La interpretación de

los cambios observados se ve complicada por los efectos que provoca cualquier cambio de volumen sobre la intensidad del color.

Cuando aumentamos la presión en el interior de la jeringuilla empujando el émbolo hacia dentro, se produce un oscurecimiento inicial del color de la mezcla gaseosa debido al aumento en su concentración. No obstante, el color se aclara rápidamente a medida que la mezcla en equilibrio se ajusta a su nueva composición, en la que hay una concentración más elevada de  $N_2O_4$  incoloro. Se produce una mezcla en la que hay un menor número de moléculas y, por tanto, se reduce la presión en el interior de la jeringuilla y se contrarresta el aumento en la presión aplicada desde el exterior.



■ **Figura 7.18** Podemos seguir el efecto del cambio en la presión sobre el equilibrio gaseoso en el que participa el dióxido de nitrógeno observando los cambios en la intensidad del color



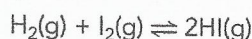
En cambio, si empujamos hacia fuera el émbolo para disminuir la presión en el interior de la jeringuilla, el efecto que observamos es que inicialmente el color se aclara, pero cuando se establece el nuevo equilibrio, la mezcla gaseosa acaba siendo más oscura de lo que era originalmente. La disminución de la presión favorece al miembro de la ecuación que comporta mayor número de moléculas. En esta nueva mezcla intervienen más moléculas de gas, lo que contrarresta el descenso en la presión aplicada.

En el caso de reacciones en fase gaseosa en las que hay un número distinto de moléculas en ambos miembros de la ecuación:

- el aumento de la presión desplaza el estado de equilibrio hacia el miembro de la ecuación en el que hay menos moléculas
- la disminución de la presión desplaza el estado de equilibrio hacia el miembro con más moléculas.

Ninguno de estos cambios altera el valor de  $K_c$ .

Si no hay un cambio en el número de moléculas durante el curso de una reacción, los cambios en la presión no tienen efecto sobre el estado de equilibrio de la reacción a una temperatura dada. La reacción entre el hidrógeno y el yodo para formar yoduro de hidrógeno nos puede servir de ejemplo para ilustrar esta afirmación:



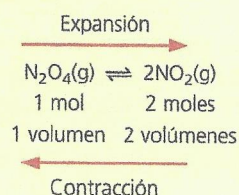
A una temperatura dada, la posición de este equilibrio (y de otros similares) no se puede manipular cambiando la presión externa aplicada a la mezcla. Si alteramos la presión cambiando el volumen, las concentraciones de todas las especies cambian según el mismo factor, por lo que  $K_c$  permanece invariable.

### Enlace con la teoría del conocimiento

#### Desde lo microscópico a lo macroscópico: un cambio de lenguaje

Cuando estudiamos los efectos de un cambio de presión, hemos considerado el número de moléculas en cada miembro de la ecuación y lo hemos relacionado con la presión del gas en el recipiente. También podemos vincular el número de moléculas al volumen que ocupa el gas porque un mol de cualquier gas ocupa el mismo volumen siempre que las condiciones de temperatura y presión sean las mismas (Capítulo 1). La constante de Avogadro se puede ver como un factor de aumento de escala que nos permite desplazarnos desde el mundo microscópico de las moléculas que no vemos al mundo macroscópico y cotidiano, que podemos ver y tocar, en este caso pasando del número de moléculas al volumen del gas.

Así, al aplicar el principio de Le Châtelier podemos emplear el lenguaje del «volumen», y de la expansión y la contracción, a la hora de discutir los cambios predichos. Por tanto, para la reacción correspondiente a la descomposición del tetraóxido de dinitrógeno:



Un aumento de la presión externa favorece al lado de la reacción que ocupa menos volumen. En este caso, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, el sentido de la contracción del volumen.

Una disminución de la presión favorece la descomposición en dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$ , ya que este lado de la reacción ocupa un volumen mayor. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, el sentido de la expansión del volumen.

### Cambio de la temperatura

El principio de Le Châtelier se puede utilizar para predecir el efecto de un cambio de temperatura sobre el estado de equilibrio. El factor clave que debemos considerar en este caso es si la reacción directa es exotérmica (un valor de  $\Delta H$  negativo), o bien es endotérmica (un valor de  $\Delta H$  positivo) (véase el Capítulo 5). Recuerda que en una reacción reversible, a la reacción inversa le corresponde un cambio de entalpía que es igual y de sentido contrario al de la reacción directa.

Cuando aumentamos la temperatura, el estado de equilibrio se desplaza en el sentido que tiende a bajar la temperatura, es decir, el sentido endotérmico, en el que se absorbe calor (Figura 7.19). Si bajamos la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia el sentido exotérmico, de modo que se genere calor y la temperatura aumente. Estos efectos se resumen en la Tabla 7.6.



Figura 7.19

Efecto del aumento de la temperatura sobre las proporciones de reactivos y productos en la mezcla de equilibrio para reacciones exotérmicas y endotérmicas

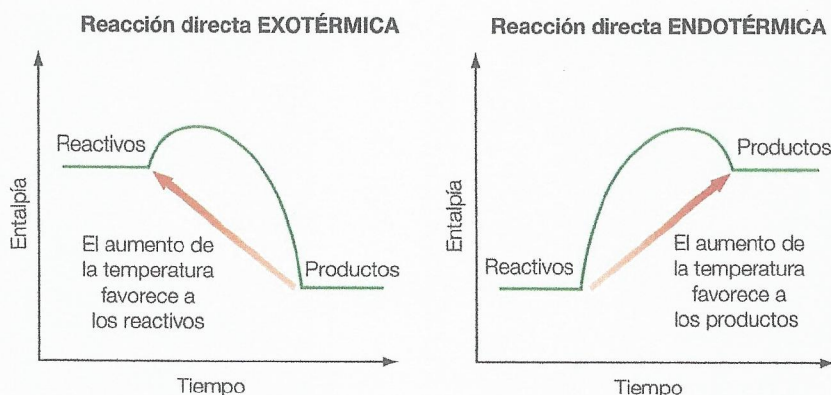
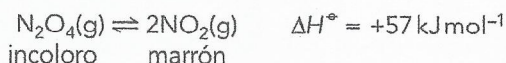


Tabla 7.6

Efectos de los cambios de temperatura sobre los equilibrios químicos

Naturaleza de la reacción directa (signo de $\Delta H$ )	Cambio en la temperatura	Desplazamiento del estado de equilibrio	Efecto sobre el valor de $K_c$
Endotérmica ( $\Delta H$ positivo)	Aumento	Hacia la derecha	$K_c$ aumenta
Endotérmica ( $\Delta H$ positivo)	Disminución	Hacia la izquierda	$K_c$ disminuye
Exotérmica ( $\Delta H$ negativo)	Aumento	Hacia la izquierda	$K_c$ disminuye
Exotérmica ( $\Delta H$ negativo)	Disminución	Hacia la derecha	$K_c$ aumenta

Consideremos la reacción:



Cuando se explicita el valor de la entalpía al lado de una ecuación de equilibrio como esta, se refiere a la reacción directa. Por tanto, en este caso la descomposición del  $\text{N}_2\text{O}_4$  es endotérmica. Si se prepara una mezcla en equilibrio en un recipiente sellado a temperatura ambiente, tendrá una determinada intensidad de color.

Si a continuación colocamos la mezcla en una cubeta con hielo (Figura 7.20a), el color de la mezcla se aclara porque se establece una nueva mezcla de equilibrio que contiene más  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Un descenso de la temperatura provoca que el estado de equilibrio se desplace hacia la izquierda y, como consecuencia de estos cambios, el valor de  $K_c$  disminuye.

Si, en cambio, colocamos la mezcla original en agua caliente (Figura 7.20b), el color se oscurece porque la nueva mezcla de equilibrio contiene más  $\text{NO}_2$ . Un aumento de la temperatura provoca que el estado de equilibrio se desplace hacia la derecha y, como consecuencia de estos cambios, el valor de  $K_c$  aumenta (Tabla 7.7a).

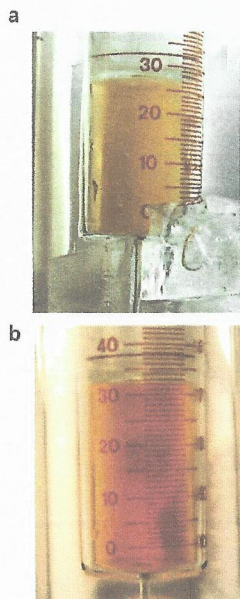


Figura 7.20

Una mezcla de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  en equilibrio en una jeringuilla sellada se coloca primero a en una cubeta con hielo y después b en una cubeta con agua caliente

	Temperatura/K	$K_c$	
Aumento de la temperatura ↓	298	$4,0 \times 10^{-2}$	Aumento de $K_c$ ↓
	400	1.4	
	500	41	

Tabla 7.7a Datos correspondientes al cambio de valor de la constante de equilibrio para la reacción endotérmica  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  a distintas temperaturas

	Temperatura/K	$K_c$	
Aumento de la temperatura ↓	298	$4,2 \times 10^8$	Disminución de $K_c$ ↓
	400	$4,5 \times 10^4$	
	500	62	

Tabla 7.7b Datos correspondientes al cambio de valor de la constante de equilibrio para la reacción exotérmica  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  a distintas temperaturas

Es importante remarcar que, a diferencia de lo que ocurre al cambiar la concentración o la presión, un cambio de temperatura provoca un cambio en el valor de  $K_c$ . En una reacción endotérmica, un aumento de la temperatura da lugar a un aumento de la concentración de productos en la mezcla en equilibrio y, por tanto, un aumento del valor de  $K_c$ . En reacciones exotérmicas se cumple exactamente lo contrario (véase la Tabla 7.7b).



En resumen, en un equilibrio químico:

- un aumento de la temperatura favorece siempre a los procesos endotérmicos
- una disminución de la temperatura favorece siempre a los procesos exotérmicos.

### Ejemplo resuelto

Elabora una tabla donde muestres cómo se vería afectado el estado de equilibrio de las reacciones A, B y C por los cambios siguientes:

a aumento de la temperatura

b aumento de la presión.

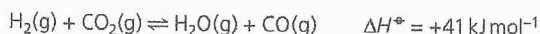
Reacción A: interconversión entre el oxígeno y el ozono.



Reacción B: reacción entre el dióxido de azufre y el oxígeno en presencia de un catalizador de platino/rodio.



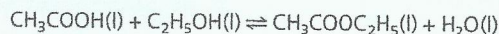
Reacción C: reacción entre el hidrógeno y el dióxido de carbono.



Elaboramos la tabla utilizando las aplicaciones del principio de Le Châtelier:

Reacción	Efecto del aumento de la temperatura sobre el estado de equilibrio	Efecto del aumento de la presión sobre el estado de equilibrio
Reacción A	Desplazamiento hacia la derecha: más ozono $K_c$ aumenta	Menos moléculas a la derecha; por tanto, desplazamiento hacia la derecha: más $\text{O}_3$
Reacción B	Desplazamiento hacia la izquierda: menos $\text{SO}_3$ $K_c$ disminuye	Menos moléculas a la derecha; por tanto, desplazamiento hacia la derecha: más $\text{SO}_3$
Reacción C	Desplazamiento hacia la derecha: más CO $K_c$ aumenta	No hay cambios porque en ambos lados hay el mismo número de moléculas

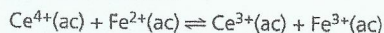
4 Utiliza esta reacción:



para explicar lo que le ocurre al estado de equilibrio cuando:

- a se añade más  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l})$
- b se elimina parte de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ .

5 Utiliza esta reacción:



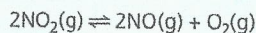
para explicar lo que le ocurre al estado de equilibrio cuando:

- a se aumenta la concentración de iones  $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$
- b se añade agua a la mezcla de equilibrio.

6 a Predice el efecto que tendrá el hecho de aumentar la presión sobre el estado de equilibrio de las siguientes reacciones en fase gaseosa:

- i  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$
- ii  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$
- iii  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

b Predice el efecto que tendrá el hecho de aumentar la presión sobre el estado de equilibrio de la reacción:



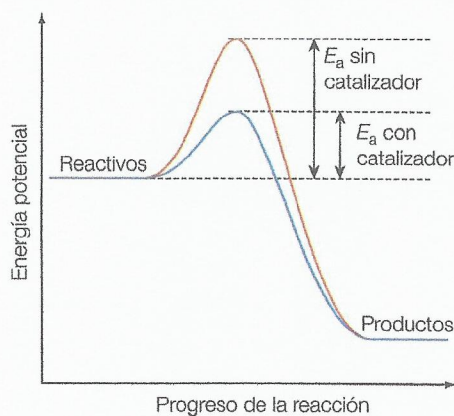
7 Predice el efecto que tendrá el hecho de aumentar la temperatura sobre el estado de equilibrio de estas reacciones:

- a  $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = +41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

### ■ El papel que desempeñan los catalizadores

Un **catalizador** es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química ofreciendo una ruta de reacción alternativa con una energía de activación menor ( $E_a$ ) (véase el Capítulo 6). Esto significa que en la mezcla de reacción hay más partículas con suficiente energía cinética de colisión para reaccionar entre sí. Los catalizadores son muy importantes desde el punto de vista industrial



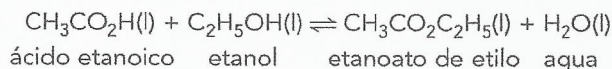


■ **Figura 7.21** Efecto de un catalizador sobre la reducción de la energía de activación de ambas reacciones, directa e inversa

porque permiten que las reacciones tengan lugar a velocidades razonables y en condiciones menos severas, y, por tanto, más económicas.

La presencia de un catalizador no tiene efecto sobre el estado de un equilibrio químico. En la Figura 7.21 se muestra la forma en que el catalizador reduce la energía de activación. Sin embargo, el efecto es aplicable a los valores de  $E_a$  de ambas reacciones, directa e inversa: ambos valores se reducen en la misma cantidad. En consecuencia, la presencia de un catalizador provoca el aumento de las velocidades de ambas reacciones por igual. No hay cambio en el estado de equilibrio o en el valor de  $K_c$ .

La ventaja del uso de un catalizador es que en su presencia se reduce el tiempo necesario para que se establezca el equilibrio. Este efecto se puede visualizar mediante la reacción de esterificación que estudiamos anteriormente.



La reacción sin catalizar tarda varias semanas en alcanzar el equilibrio. Sin embargo, la adición de iones hidrógeno,  $\text{H}^+$ , como catalizador reduce este periodo de tiempo a unas pocas horas.

- 8 La constante de equilibrio para la hidrólisis ácida del etanoato de etilo se puede determinar experimentalmente.



Se prepara una mezcla de reacción en unos matraces sellados que se dejan 48 h a  $25^\circ\text{C}$  para que se alcance el equilibrio. Se toman las muestras del matraz y se valoran con álcali para determinar la concentración de ácido etanoico presente en el equilibrio (Figura 7.22).

Se mezclan 44,0 g de etanoato de etilo con 36,0 g de agua (acidificada con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico que actúa como catalizador) y se deja que la mezcla alcance el equilibrio. A continuación se añade agua destilada para que la mezcla en equilibrio tenga un volumen de  $250\text{ cm}^3$ .

Se valoran  $25\text{ cm}^3$  de la mezcla diluida con una disolución de hidróxido de sodio de  $1,0\text{ mol dm}^{-3}$ . Después de tener en cuenta el catalizador ácido presente, se necesitan  $29,5\text{ cm}^3$  de álcali para neutralizar el ácido etanoico de la mezcla en equilibrio.

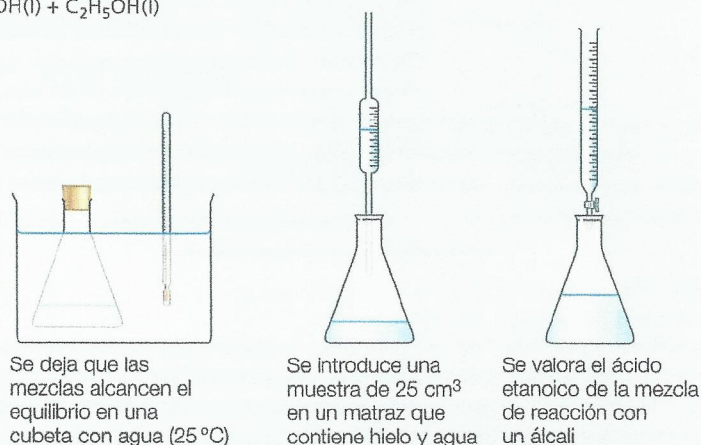
Determina el valor de  $K_c$  de la reacción a través de las siguientes etapas de cálculo.

- Calcula el número de moles de etanoato de etilo y agua que se han mezclado al inicio de la reacción.
- Utiliza el valor de la valoración para calcular el número de moles de ácido etanoico presentes en el equilibrio.
- Completa la siguiente tabla que contiene datos sobre los cambios que tienen lugar cuando la reacción alcanza el equilibrio.

	Etanoato de etilo	Agua	Ácido etanoico	Etanol
Al inicio/moles				
En el equilibrio/moles				
En el equilibrio*/ $\text{mol dm}^{-3}$				

\*Supón que el volumen de la mezcla de reacción es  $V(\text{dm}^3)$

- Escribe una expresión para la constante de equilibrio,  $K_c$ , y calcula su valor utilizando los datos de la tabla.
- ¿Por qué sigue siendo necesario tener en cuenta el catalizador ácido añadido al inicio de la reacción cuando analizamos la mezcla de equilibrio?
- Sugiere un método mediante el cual puedas tener en cuenta el catalizador ácido añadido.
- Sugiere un método adecuado para la valoración del ácido etanoico producido con la disolución de hidróxido sódico.



■ **Figura 7.22** Procedimiento experimental para determinar la constante de equilibrio



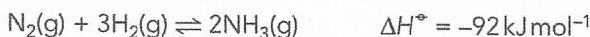
## ■ El equilibrio en los procesos industriales

Los fenómenos de las reacciones reversibles y de los equilibrios dinámicos están muy extendidos y son relevantes en muchas áreas de la química. Consideremos, por ejemplo, el ámbito de la química ácido-base (Capítulos 8 y 18), donde estas ideas son cruciales tanto para nuestra comprensión de lo que es un ácido, como para el uso de indicadores y de reguladores de reactivo compensador. Análogamente, nuestra comprensión conceptual de la electroquímica depende en gran parte de la interacción de las reacciones reversibles (Capítulo 19). Ya hemos comentado anteriormente que determinados procesos industriales importantes dependen de algunas reacciones reversibles fundamentales. La capacidad de predecir los efectos de los cambios en las condiciones físicas que proporciona el principio de Le Châtelier es verdaderamente muy útil a la hora de establecer las mejores condiciones de uso para estos procesos. Estas consideraciones nos ayudan a adaptar las condiciones de manera que se maximice el rendimiento de los productos. No obstante, no son las únicas consideraciones a tener en cuenta. La velocidad a la que se produce un rendimiento determinado es importante también desde el punto de vista económico; por tanto, el tiempo que se tarda en alcanzar un equilibrio concreto es también significativo. En muchas ocasiones, estas consideraciones funcionan en sentidos opuestos y se tiene que llegar a un compromiso en cuanto a las condiciones para que el rendimiento sea aceptable y se produzca en un tiempo económicamente viable.

### El proceso de Haber para la fabricación de amoníaco

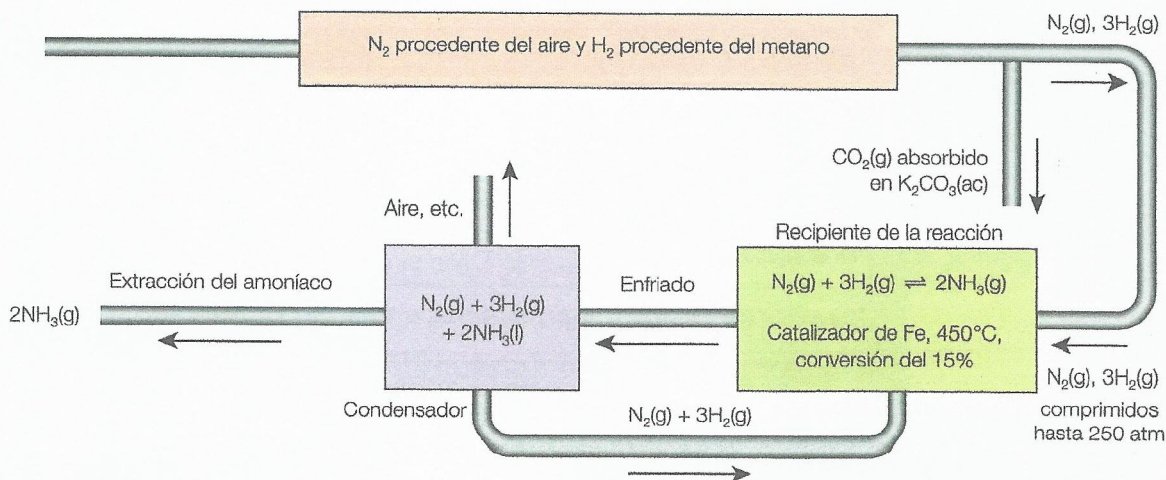
A pesar de la importancia que tiene el nitrógeno para el crecimiento de las plantas, la mayoría no pueden «fijar» directamente el nitrógeno del aire. Solo algunas plantas, como los guisantes, pueden convertir directamente el nitrógeno en una forma química utilizable gracias a la bacteria *Rhizobium*, presente en los nódulos de sus raíces. Para favorecer el crecimiento de otros cultivos se debe esparcir como fertilizante un compuesto que contenga nitrógeno. Los fertilizantes más importantes son la urea,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , el sulfato de amoníaco,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , y el fosfato(V) de dihidrógeno,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . En la fabricación de todos ellos se utiliza el amoníaco, que también se utiliza para producir ácido nítrico, algunos polímeros (poliamidas como el nailón) y explosivos.

El proceso químico mediante el que se produce el gas amoníaco se puede representar mediante la siguiente ecuación:



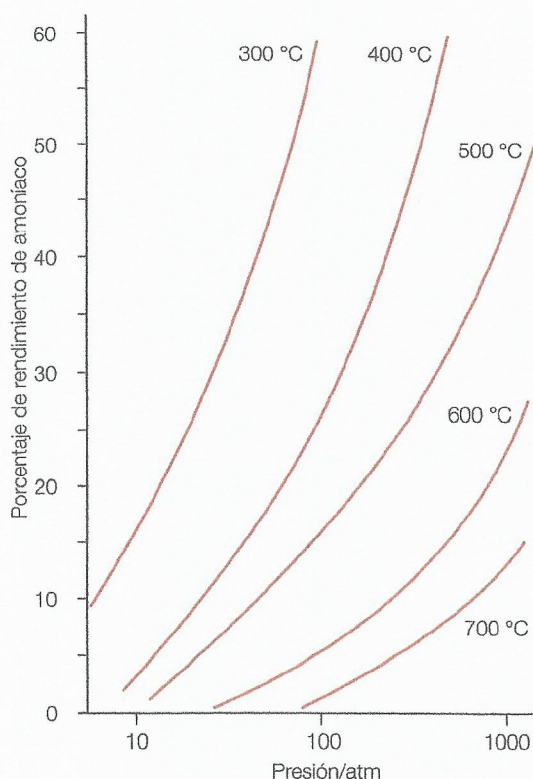
El gas nitrógeno, procedente del aire, se mezcla con el gas hidrógeno, obtenido a partir de la reacción del metano con el vapor de agua (proceso de reformado con vapor). El nitrógeno y el hidrógeno se introducen en el recipiente de la reacción principal en la proporción de volumen 1 : 3.

La producción barata de gases nitrógeno e hidrógeno en la proporción correcta constituye una parte esencial de la totalidad del proceso. La mayoría de plantas de producción de amoníaco utilizan metano (como gas natural), aire y agua como materiales iniciales (Figura 7.23). Tras el procesamiento de las materias primas, la mezcla de reacción final está compuesta por nitrógeno e hidrógeno en una proporción 1 : 3. Seguidamente, la mezcla se comprime y se introduce en el recipiente de reacción.



■ Figura 7.23 Diagrama de flujo que muestra las etapas del proceso de Haber

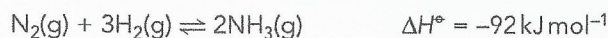




■ **Figura 7.24** Porcentaje de rendimiento de amoníaco en equilibrio a distintas temperaturas y presiones

Para la determinación de las condiciones que se emplean industrialmente en el recipiente de la reacción se tienen en cuenta tanto el principio de Le Châtelier como factores cinéticos (Capítulo 6). El objetivo es obtener un rendimiento de amoníaco satisfactorio a un coste razonable y económico.

La aplicación del principio de Le Châtelier a la reacción

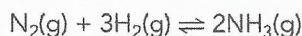


nos lleva a concluir que el mayor rendimiento de amoníaco se obtiene empleando temperaturas bajas y presiones elevadas, lo que se muestra en la Figura 7.24.

En realidad, el factor determinante viene dado por la velocidad a la que se alcanza el equilibrio y no simplemente el porcentaje de amoníaco presente en el equilibrio. El equilibrio se alcanza más rápidamente a temperaturas relativamente elevadas y en presencia de un catalizador. Las razones de la elección de estas condiciones se explican a continuación.

### La elección de la presión

El proceso de Haber se ve notablemente afectado por los cambios de presión. Según el principio de Le Châtelier, si la presión aumenta, la posición del equilibrio se desplaza hacia la derecha porque hay un menor número de moléculas en este miembro de la ecuación.



En el miembro izquierdo de la ecuación hay cuatro moles de gas y en el derecho hay dos. Esto significa que las presiones más elevadas desplazarán la posición del equilibrio hacia la derecha, produciendo más gas amoníaco, lo que podemos ver en la Figura 7.24, en la que se representa el porcentaje de amoníaco en la mezcla de equilibrio a distintas presiones.

El empleo de presiones elevadas también se ve favorecido por razones cinéticas, de modo que la mayoría de plantas industriales funcionan a 200 o 250 atmósferas e incluso algunas lo hacen a presiones de hasta 1000 atmósferas, aunque estas presiones tan elevadas demandan un enorme gasto energético por compresión. Y lo que es más importante, se necesitan paredes muy gruesas para los recipientes donde transcurre la reacción (se emplea un acero especial con cromo), de modo que la contención de estas presiones resulta muy costosa desde el punto de vista económico. La decisión se debe tomar sopesando los elevados costes de puesta en marcha frente a los elevados beneficios a largo plazo derivados del aumento del rendimiento.

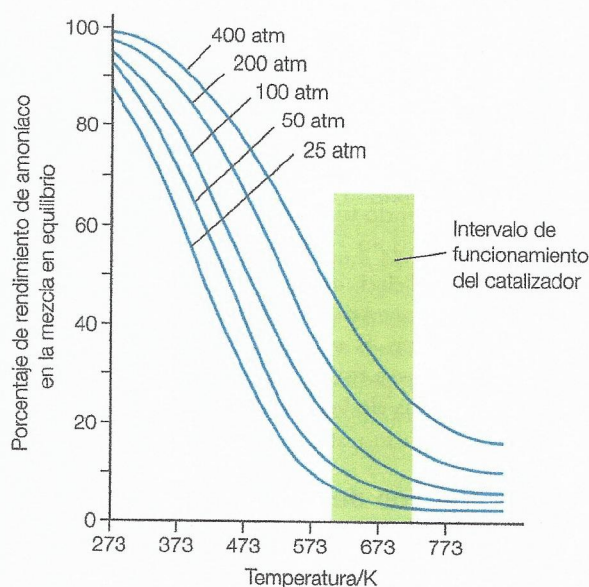
### La elección de la temperatura

En el proceso de Haber, la reacción directa es exotérmica ( $\Delta H^\circ = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), lo que significa que la producción de amoníaco se ve favorecida por las temperaturas bajas. El aumento de la temperatura da lugar a menos amoníaco en la mezcla de equilibrio (véase la Figura 7.24). Estas consideraciones nos llevan a pensar que el proceso de Haber se debe llevar a cabo a temperaturas bajas.

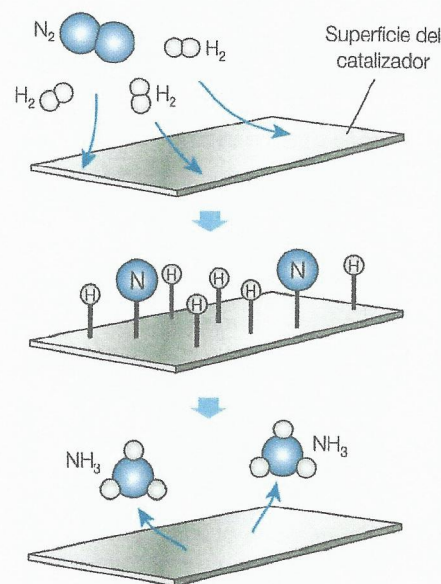
Sin embargo, en la industria se emplea en realidad una temperatura de 450 °C, una temperatura relativamente elevada que se justifica mediante tres razones:

- En primer lugar, a temperaturas bajas la reacción es muy lenta y tardaría mucho tiempo en alcanzar el equilibrio. Incluso el catalizador más eficaz, funcionando a presiones elevadas, no funciona lo suficientemente rápido como para obtener una conversión razonable a temperatura ambiente. Se emplea una temperatura de compromiso que proporciona un porcentaje de conversión razonable mientras que se alcanza el equilibrio a una velocidad lo suficientemente rápida.
- La segunda razón es que el catalizador que se emplea en la reacción tiene un intervalo de temperatura de funcionamiento óptimo (Figura 7.25a) y el proceso se lleva a cabo generalmente en el extremo superior de este intervalo. La sensibilidad a la temperatura de la acción catalítica está relacionada con el mecanismo mediante el cual funciona el catalizador heterogéneo. El mecanismo de la reacción catalizada depende de las moléculas de nitrógeno e hidrógeno que se adsorben a la superficie metálica irregular. La unión a la superficie se produce mediante un proceso conocido como adsorción química, en el que los átomos de nitrógeno y de hidrógeno





■ **Figura 7.25** a Condiciones de funcionamiento eficaces del catalizador de hierro en el proceso de Haber



b El mecanismo de adsorción química de las moléculas de nitrógeno y de hidrógeno, su disociación en átomos y la consiguiente reacción sobre la superficie de hierro del catalizador en el proceso de Haber

donan densidad electrónica a las vacantes de los orbitales d de los átomos de hierro (Figura 7.25b). Esta adsorción da lugar a un debilitamiento de los enlaces de las moléculas de nitrógeno y de hidrógeno y que es particularmente significativo en el caso del triple enlace de las moléculas de nitrógeno ( $N \equiv N$ ). El debilitamiento de los enlaces de las moléculas en reacción supone que pueden reaccionar más fácilmente y en consecuencia se forman moléculas de amoníaco sobre la superficie metálica. La etapa final de la secuencia catalítica es la desadsorción del amoníaco del metal. La actividad catalítica depende de forma crucial de la intensidad de las interacciones asociadas a la adsorción de las moléculas de gas a la superficie. Estas interacciones deben ser lo suficientemente intensas como para que las moléculas se unan al metal, pero lo suficientemente débiles como para permitir la consiguiente liberación de las moléculas de producto.

- En tercer lugar, como el amoníaco se condensa fácilmente fuera de la mezcla de equilibrio, el hidrógeno y el nitrógeno se reciclan con facilidad. Por tanto, un rendimiento bajo no es un problema porque los reactivos no utilizados no se desperdician.

## Catalizadores

En el proceso de Haber se emplea un catalizador de hierro recién preparado y finamente dividido que se obtiene mediante la reducción del óxido de hierro (magnetita, óxido de hierro(II,III),  $Fe_3O_4$ ) con hidrógeno. El catalizador se emplea para reducir el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

La acción del catalizador de hierro está modificada por la presencia en forma de trazas de un promotor, que es una sustancia que mejora la actuación del catalizador. En algunas plantas en las que se efectúa el proceso de Haber se emplean trazas de molibdeno como promotor, mientras que en otras se emplean óxidos de potasio o aluminio o bien hidróxido de potasio.

Una planta industrial característica en la que se efectúa el proceso de Haber funciona a 250 atmósferas de presión y 450 °C, y produce una conversión real a amoníaco de un 15% aproximadamente. El amoníaco se puede extraer mediante licuación y después los gases que han permanecido invariables se reciclan a través del convertidor. Este proceso de reciclado permite asegurar el uso casi completo del nitrógeno y del hidrógeno introducidos en la planta.





■ **Figura 7.26 Fritz Haber (1868–1934)**

El que se empleaban una presión y una temperatura elevadas, junto a un catalizador de osmio. Posteriormente Carl Bosch (1874–1949) adaptó el método anterior para su uso con un catalizador de hierro, y se aumentó la escala del proceso para la producción industrial. El logro de la fijación industrial de nitrógeno fue determinante para el desarrollo de fertilizantes baratos y revolucionó la producción de alimentos en todo el planeta. Haber recibió el premio Nobel de Química en 1918 por sus trabajos sobre la síntesis del amoníaco.

Sin embargo, su contribución aparentemente beneficiosa al progreso científico era un arma de doble filo. Haber continuó su investigación desarrollando un proceso para convertir el amoníaco en ácido nítrico, que en aquella época se empleaba como base para sintetizar diversos insecticidas y producir explosivos de alto orden basados en el nitrato. La novedosa producción de explosivos favoreció de manera significativa a los esfuerzos bélicos alemanes durante la Primera Guerra Mundial (1914–1918), permitiendo a Alemania sortear el efecto del bloqueo aliado del nitrato procedente de Chile. Haber se involucró cada vez más en el esfuerzo bélico nacional, en especial en el uso militar de gases como el cloro para someter a las tropas enemigas en las trincheras mediante el efecto tóxico del gas (Figura 7.27). Parece ser que su idea era utilizar el gas cloro para incapacitar temporalmente a los soldados enemigos y sacarlos de la guerra, en ningún caso mutilarlos ni matarlos. Sin embargo, los efectos del cloro han sido vívidamente descritos en el poema de Wilfred Owen «Dulce et decorum est» [Dulce y honorable es] escrito por Owen poco antes de su muerte en el campo de batalla en 1914.



■ **Figura 7.27 La lucha en la guerra de trincheras tuvo lugar bajo unas horribles condiciones de bombardeos incesantes y privaciones físicas**

Haber vivió para la ciencia, tanto por sí misma como también por su influencia en conformar la vida humana, la cultura y la civilización. Era una persona talentosa en otros muchos registros, y poseía unos asombrosos conocimientos de política, historia, economía, ciencia e industria, de tal manera que podría haber alcanzado el mismo éxito en cualquiera de estos ámbitos. Después de la Primera Guerra Mundial continuó trabajando en varias áreas de la química y entabló amistad con otras figuras científicas clave de la época, como por ejemplo Einstein y Max Planck.

No obstante, a pesar de la clara lealtad que mostraba Haber con su país, sus ancestros judíos estaban reñidos con la creciente marea del antisemitismo de la Alemania nazi, que hacía que su presencia en el país fuera indeseable para las autoridades. En 1933 fue forzado a abandonar Alemania y falleció debido a una enfermedad cardíaca en Suiza en 1934.

## Enlace con la teoría del conocimiento

### Fritz Haber: una vida controvertida en la ciencia

Fritz Haber (1868–1934), uno de los químicos alemanes más conocidos, es también una de las figuras más complejas de evaluar de la historia de la ciencia (Figura 7.26). Su vida y su carrera estuvieron inextricablemente ligadas a la agitación política europea que condujo a dos guerras mundiales. Los temas morales y éticos que influyeron en esos tiempos convulsos impactaron en su vida y sus elecciones personales hicieron que viéramos sus logros desde un punto de vista muy equivocado. Su vida fue una mezcla de esfuerzo personal, inmensos logros científicos y tragedia personal.

Haber estudió en diversas universidades y recibió el título de doctor en química en 1891. Tras pasar unos cuantos años aparentemente sin objetivos, trabajando para su padre e intentando progresar en la vida académica, ganó un puesto como ayudante de laboratorio en la Universidad de Karlsruhe en 1894 y acabó convirtiéndose en catedrático ascendiendo desde los puestos más bajos. Era un patriota apasionado y esto, junto con sus intereses profesionales, le llevó a renunciar al judaísmo y a convertirse al cristianismo.

El legado científico de Haber es incuestionable. Diseñó un método para la síntesis directa del amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno mediante un proceso en el que se empleaban una presión y una temperatura elevadas, junto a un catalizador de osmio. Posteriormente Carl Bosch (1874–1949) adaptó el método anterior para su uso con un catalizador de hierro, y se aumentó la escala del proceso para la producción industrial. El logro de la fijación industrial de nitrógeno fue determinante para el desarrollo de fertilizantes baratos y revolucionó la producción de alimentos en todo el planeta. Haber recibió el premio Nobel de Química en 1918 por sus trabajos sobre la síntesis del amoníaco.

*¡GAS, GAS! ¡Rápido muchachos! –un éxtasis de forcejeo, poniéndonos las pesadas máscaras justo a tiempo, pero alguien todavía gritaba y tropezaba y se revolcaba como si el fuego o la cal le quemasen– Desvaneciéndose a través de cristales húmedos y densa luz verde, como inmerso en un mar verde, le vi ahogándose. En todos mis sueños, ante mi vista, impotente, se desploma ante mí, consumiéndose, asfixiándose, ahogándose.*

El cloro pronto fue sustituido por el fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ) y después por un agente mucho peor, el gas mostaza (sulfuro de bis[2-cloroetil]). Sin embargo, la participación de Haber en la guerra química tuvo trágicas consecuencias personales. Su primera esposa, Clara, una investigadora química por derecho propio, se suicidó cuando la conexión de Haber con los esfuerzos militares estaba en su punto más alto. Parece ser que la decisión de Haber de continuar en el programa de guerra química con gases la llevó más allá de lo que podía soportar.



Paradójicamente y como trágico giro final a su compleja historia, el gas Zyklon B, desarrollado a partir del insecticida cianuro de hidrógeno (HCN) e introducido originalmente por Haber, fue empleado para matar a los prisioneros de los campos de concentración nazis. Según se dice, entre las víctimas había algunos parientes del propio Haber.

Hasta hace poco tiempo apenas se había escrito nada sobre la vida de Haber; las generaciones inmediata y posterior habían preferido ignorar su contradictoria memoria. Cuando los papeles relativos a su vida se hicieron públicos a principio de los años 1990, sirvieron para mostrar los triunfos, los errores y la tragedia de un hombre cuya vida confirmó las contradicciones de la época en que vivió. Haber fue uno de los mejores científicos de su generación y, sin embargo, también se le ha descrito como uno de los mayores sinvergüenzas de la ciencia. Su vida, su impacto y sus contradicciones se recogen en la biografía escrita por Daniel Charles en 2005 y titulada «Between Genius and Genocide» [En castellano, «Entre genio y genocida»].

Vale la pena recordar que Haber no estaba solo en su tarea de realizar avances científicos de importancia militar durante esa época. Gustav Hertz, James Franck y Otto Hahn, todos ellos importantes figuras en el desarrollo de la teoría atómica y cuántica, formaron parte del equipo de investigación de Haber sobre armas químicas. Muchos científicos actuales están empleados en compañías relacionadas con el desarrollo de las armas y del equipamiento militar. La ciencia no está al margen de las presiones económicas y políticas del momento presente.

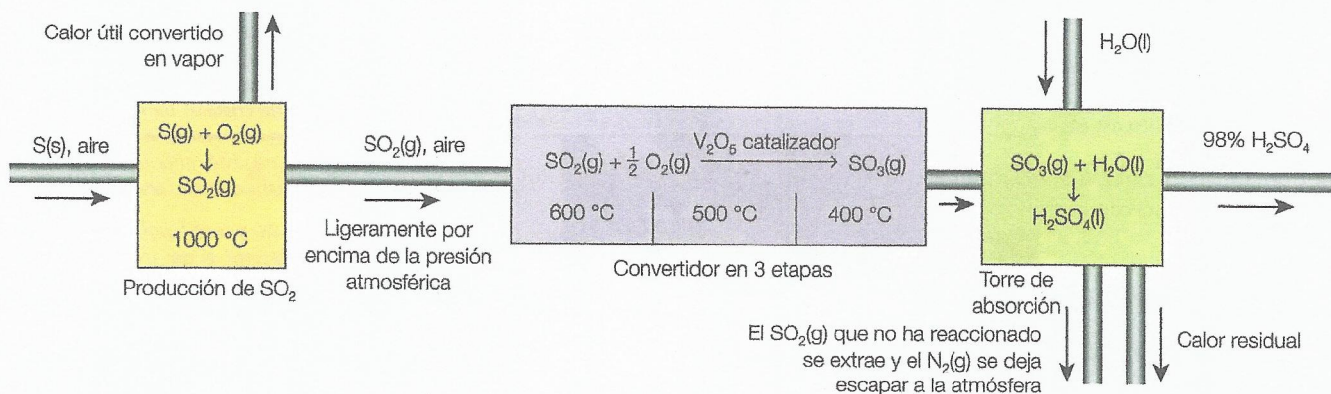
Considerar la vida de Haber hace que nos planteemos cuestiones complejas, como la naturaleza de las responsabilidades de los científicos y el impacto de la propia ciencia sobre el desarrollo humano. A Haber le tocó vivir en tiempos de gran agitación social y política, y se movió por necesidades y ambiciones personales. Su obra revolucionó la agricultura y la capacidad de alimentar a una población mundial en expansión, pero también provocó la destrucción de la vida.

## Proceso de contacto para la fabricación de ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) es el compuesto químico que más se fabrica en el mundo, y hoy en día la práctica totalidad de su fabricación se basa en el proceso de contacto. A nivel mundial, cada año se fabrican unos 150 millones de toneladas y los usos principales que se le dan son los siguientes:

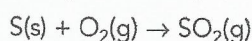
- fertilizantes
- pinturas y pigmentos
- detergentes y jabones
- colorantes.

El proceso de contacto tiene tres etapas (véase la Figura 7.28).

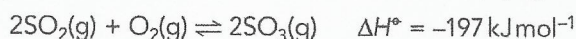


■ Figura 7.28 Diagrama de flujo que muestra las etapas del proceso de contacto

**Etapas 1:** En la primera etapa, el azufre se quema en aire a  $1000\text{ °C}$ .



**Etapas 2:** El dióxido de azufre producido se mezcla seguidamente con más aire y se le hace pasar por un catalizador de óxido de vanadio(V) ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) a unos  $450\text{ °C}$ .



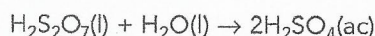
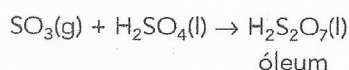
Esta segunda etapa fundamental (conocida como etapa de contacto), es la etapa reversible y en ella hay que tener en cuenta los conceptos de cinética y de equilibrio. Para aumentar el rendimiento de trióxido de azufre, el equilibrio se desplaza hacia la derecha mezclando el dióxido de azufre con aire en exceso, aproximadamente tres veces más del necesario según la ecuación.



Según el principio de Le Châtelier, el mayor rendimiento de trióxido de azufre se obtendría empleando presiones elevadas y temperaturas bajas. Sin embargo, en la práctica no se pueden usar temperaturas muy bajas porque la velocidad a la que se alcanzaría el equilibrio sería demasiado lenta y el proceso no sería rentable. Otro factor a tener en cuenta es que el catalizador de óxido de vanadio(V) solo es eficaz a temperaturas superiores a 400 °C. Para aumentar el porcentaje de conversión, se hace pasar a los gases en reacción a través de una secuencia de cuatro capas catalizadoras distintas. La temperatura inicial de cada capa es 450 °C, pero la reacción exotérmica eleva la temperatura varios centenares de grados cada vez. Por tanto, los gases se vuelven a enfriar hasta 450 °C antes de pasar a la etapa siguiente. Esta técnica repetitiva da lugar a una conversión del 99,5% de dióxido de azufre en trióxido de azufre.

Con esta tasa de conversión tan elevada, en la práctica no es necesario emplear una presión alta para aumentar el rendimiento de trióxido de azufre, SO<sub>3</sub>. El coste de emplear presiones elevadas es poco rentable y se utiliza una presión de 1–2 atmósferas para asegurar que los gases circulen libremente a través de las capas catalizadoras.

**Etapas 3:** En la tercera etapa, el trióxido de azufre producido se disuelve en un 98% de ácido sulfúrico y a continuación se añade agua. Si la producción de la disolución ácida se lleva a cabo de esta manera, se evita la reacción potencialmente violenta y altamente exotérmica que tendría lugar si el gas se introdujera directamente en agua.



## ■ Selección de preguntas de examen

### Prueba 1 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

1 ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas para una reacción en equilibrio?

- I Tanto la reacción directa como la inversa continúan.
- II Las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales.
- III Las concentraciones de los reactivos y de los productos son iguales.

- A Solo I y II      C Solo II y III  
B Solo I y III      D I, II y III

*Prueba 1 Nivel medio, mayo 2005, P21*

2 Considera la siguiente reacción:



¿Cuál de estas afirmaciones es correcta cuando la reacción está en equilibrio?

- A [A] >> [C]      C [A] = [C]  
B [A] > [C]      D [A] < [C]

3 Los iones de hierro(III), Fe<sup>3+</sup>, reaccionan con los iones tiocianato, SCN<sup>-</sup>, según una reacción reversible para formar una disolución de color rojo.

¿Qué cambios en el equilibrio harán que la disolución vaya hacia el color rojo?

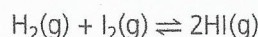


- I Un aumento de la temperatura
- II La adición de FeCl<sub>3</sub>
- III La adición de un catalizador

- A Solo I y II      C Solo II y III  
B Solo I y III      D I, II y III

*Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2012, P22*

4 El hidrógeno y el yodo reaccionan en un recipiente cerrado para formar yoduro de hidrógeno.



¿Cuál de estas afirmaciones describe y explica las condiciones que favorecen la formación de yoduro de hidrógeno?

- A El aumento de la temperatura (porque la reacción directa es exotérmica) y el aumento de la presión (porque hay dos reactivos gaseosos y solo un producto gaseoso).
- B El aumento de la temperatura (porque la reacción directa es endotérmica) y la presión no tiene efecto porque hay las mismas cantidades (en moles) de reactivos y productos gaseosos.
- C La disminución de la temperatura (porque la reacción directa es exotérmica) y la disminución de la presión (porque hay dos moles de producto gaseoso y solo uno de reactivo gaseoso).
- D La disminución de la temperatura (porque la reacción directa es exotérmica) y la presión no tiene efecto porque hay las mismas cantidades (en moles) de reactivos y productos gaseosos.

*Prueba 1 Nivel medio, mayo 2013, P21*



- 5 ¿Cuál de las afirmaciones siguientes sobre el efecto de un catalizador en una reacción química reversible es correcta?
- A Aumenta la cantidad de producto.  
 B Aumenta la energía de activación de la reacción.  
 C Permite que la reacción química alcance el equilibrio más rápidamente.  
 D Solo aumenta la velocidad de la reacción directa.

- 6 ¿Qué cambios ocurren en la siguiente reacción en equilibrio cuando aumenta la temperatura?



	Estado de equilibrio	Valor de la constante de equilibrio
A	Se desplaza hacia los productos	Disminuye
B	Se desplaza hacia los reactivos	Disminuye
C	Se desplaza hacia los reactivos	Aumenta
D	Se desplaza hacia los productos	Aumenta

- 7 La expresión de la constante de equilibrio para una reacción gaseosa es:

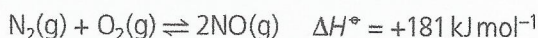
$$K_c = \frac{[\text{O}_2]^5[\text{NH}_3]^4}{[\text{NO}]^4[\text{H}_2\text{O}]^6}$$

¿Qué ecuación corresponde a esta expresión de equilibrio?

- A  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$   
 B  $4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$   
 C  $8\text{NH}_3 + 10\text{O}_2 \rightleftharpoons 8\text{NO} + 12\text{H}_2\text{O}$   
 D  $2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + \text{O}_2$

Prueba 1 Nivel medio, mayo 2002, P21

- 8 ¿Cuál de los cambios siguientes desplazará el estado de equilibrio de esta reacción en sentido directo?



- I el aumento de la presión  
 II la adición de un catalizador  
 III el aumento de la temperatura
- A solo I      C solo III  
 B solo II      D I y III

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2001, P21

- 9  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

El metanol se fabrica en la industria mediante la reacción anterior. La expresión de la constante de equilibrio de esta reacción es:

- A  $K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{2[\text{H}_2][\text{CO}]}$       C  $K_c = \frac{2[\text{H}_2][\text{CO}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$   
 B  $K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2[\text{CO}]}$       D  $K_c = \frac{[\text{H}_2]^2[\text{CO}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$

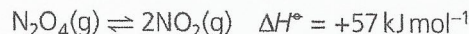
- 10  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -91,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

La síntesis industrial del amoníaco se basa en la reacción anterior. ¿Qué factor o factores aumentan la concentración de amoníaco en el equilibrio?

- I aumento de la presión  
 II aumento de la temperatura

- A solo I      C ni I ni II  
 B tanto I como II      D solo II

- 11 El  $\text{N}_2\text{O}_4$  y el  $\text{NO}_2$  producen una mezcla de equilibrio según la siguiente ecuación:

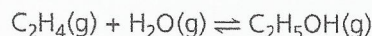


¿Con cuál de los factores siguientes se puede producir un aumento en la concentración de  $\text{NO}_2$ ?

- I presión  
 II temperatura

- A ni I ni II      C solo I  
 B tanto I como II      D solo II

- 12 La hidratación del eteno en etanol tiene lugar a través de la siguiente ecuación:



Si esta reacción es exotérmica, ¿cuál de los siguientes conjuntos de condiciones darán lugar al mejor rendimiento en equilibrio de etanol?

	Temperatura/°C	Presión/atm
A	1 000	3
B	750	2
C	250	10
D	500	4

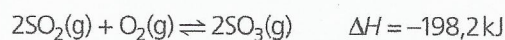
- 13 Cuanto menor es la constante de equilibrio,  $K_c$ :

- A menor es la velocidad de reacción  
 B menor es la concentración de productos en el equilibrio  
 C más endotérmica es la reacción  
 D más rápidamente se convierten los reactivos en productos

#### Prueba 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- 1 El equilibrio químico y la cinética son conceptos importantes en la química.

- a Un recipiente de vidrio se llena hasta la mitad con bromo líquido y después se sella. El sistema acaba alcanzando un equilibrio dinámico. Enuncia una de las características de un sistema en equilibrio. [1]  
 b La oxidación del dióxido de azufre es una reacción importante del proceso de contacto utilizado para la fabricación de ácido sulfúrico.





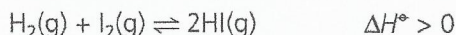
- i Deduce la expresión de la constante de equilibrio,  $K_c$  [1]
- ii Predice cómo afectará cada uno de los cambios siguientes al estado de equilibrio y al valor de  $K_c$ . [3]

	Estado de equilibrio	Valor de $K_c$
Disminución de la temperatura		
Aumento de la temperatura		
Adición de un catalizador		

- c El óxido de vanadio(V),  $V_2O_5$ , es un catalizador que se puede utilizar en el proceso de contacto y que ofrece una ruta alternativa para la reacción en la que la energía de activación,  $E_a$ , es inferior.
- i Define el término *energía de activación*,  $E_a$ .
- ii Dibuja esquemáticamente las dos curvas de distribución de energía de Maxwell-Boltzmann para una cantidad fija de gas a dos temperaturas distintas  $T_1$  y  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ). Rotula ambos ejes. [3]

Prueba 2 Nivel medio, noviembre 2012, P3

- 2 Para la reacción reversible:



la constante de equilibrio  $K_c = 60$  a una temperatura determinada.

- a Da la expresión de equilibrio. [1]
- b Para esta reacción, ¿qué información proporciona  $K_c$  sobre las concentraciones **relativas** del producto y de los reactivos en equilibrio? [1]
- c ¿Qué efecto, si es que lo hay, tendrá un aumento de la presión sobre el **estado de equilibrio**? [1]
- d Explica por qué un aumento de la temperatura aumenta el valor de la **constante de equilibrio** de la ecuación anterior. [1]

- 3 a El siguiente equilibrio se establece a 1700 °C.



Si inicialmente solo están presentes el gas dióxido de carbono y el gas hidrógeno, dibuja sobre una gráfica una curva que represente la velocidad en función del tiempo para i la reacción directa y ii la

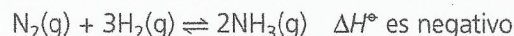
reacción inversa hasta poco después de que se haya establecido el equilibrio. Explica la forma de cada curva. [7]

- b Se determina la  $K_c$  de la reacción de equilibrio a dos temperaturas distintas. A 850 °C,  $K_c = 1,1$  y a 1700 °C,  $K_c = 4,9$ . Explica si esta reacción es exotérmica o endotérmica basándote en estos valores de  $K_c$ . [3]

- 4 La tabla inferior nos proporciona información sobre el porcentaje de rendimiento de amoníaco obtenido en el proceso de Haber bajo distintas condiciones.

Presión/atm	Temperatura/°C			
	200	300	400	500
10	50,7	14,7	3,9	1,2
100	81,7	52,5	25,2	10,6
200	89,1	66,7	38,8	18,3
300	89,9	71,1	47,1	24,4
400	94,6	79,7	55,4	31,9
600	95,4	84,2	65,2	42,3

- a A partir de la tabla, identifica qué combinación de temperatura y presión da lugar al mayor rendimiento de amoníaco. [2]
- b La ecuación para la reacción principal del proceso de Haber es:



Utiliza esta información para enunciar y explicar el efecto que tiene sobre el rendimiento de amoníaco el aumento de

- i la presión [2]
- ii la temperatura. [2]
- c En la práctica, las condiciones típicas que se utilizan en el proceso de Haber son una temperatura de 500 °C y una presión de 200 atmósferas. Explica por qué se emplean estas condiciones y no las que dan lugar al mayor rendimiento. [2]
- d Escribe la expresión para la constante de equilibrio,  $K_c$ , para la producción de amoníaco. [1]
- e i Sugiere por qué es importante esta reacción para la humanidad. [1]
- ii Un químico afirma haber desarrollado un nuevo catalizador para el proceso de Haber que aumenta el rendimiento de amoníaco. Da el nombre del catalizador que se utiliza habitualmente en el proceso de Haber y comenta la afirmación realizada por este químico. [2]



## IDEAS FUNDAMENTALES

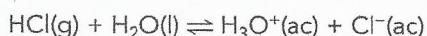
- Muchas reacciones implican la transferencia de un protón de un ácido a una base.
- La caracterización de un ácido depende de resultados empíricos como la producción de gases en reacciones con metales, los cambios de color de los indicadores o la emisión de calor en reacciones con óxidos e hidróxidos metálicos.
- La escala de pH es una escala artificial que se utiliza para distinguir entre disoluciones ácidas, neutras y básicas/alcalinas.
- El pH depende de la concentración de la disolución. La fortaleza de los ácidos y las bases depende de hasta qué punto se pueden disociar en una disolución acuosa.
- El aumento cada vez mayor de la industrialización ha llevado a un aumento de la producción de óxidos de nitrógeno y de azufre, lo que ha originado la lluvia ácida, dañina para el medio ambiente. Estos problemas se pueden reducir a través de la colaboración con las organizaciones nacionales e intergubernamentales.

## 8.1 Teorías de los ácidos y las bases

*Muchas reacciones implican la transferencia de un protón de un ácido a una base*

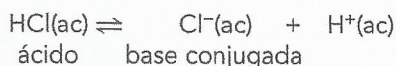
## ■ Teoría de Brønsted–Lowry

La **teoría de Brønsted–Lowry** de los ácidos y de las bases implica la transferencia de **protones** o de iones hidrógeno en el interior de una disolución acuosa. Un **ácido** se define como una molécula o un ion que actúa como donante de protones y una **base** se define como una molécula o ion que actúa como aceptor de protones. Por ejemplo, cuando el gas cloruro de hidrógeno se disuelve en agua reacciona para formar ácido clorhídrico y se establece el siguiente equilibrio:

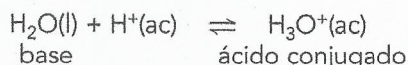


En la reacción directa (de izquierda a derecha), la molécula de cloruro de hidrógeno actúa como ácido porque dona un protón o ion hidrógeno,  $\text{H}^+$ , a la molécula de agua, que actúa como base porque forma un ion oxonio o hidronio,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$ .

En la reacción inversa (de derecha a izquierda), el ion hidronio u oxonio actúa como ácido porque dona un ion hidrógeno al ion cloruro para formar el cloruro de hidrógeno. El ion cloruro actúa como base. La ecuación anterior se puede dividir en dos «semiecuaciones» que muestran con más claridad la transferencia de protones:

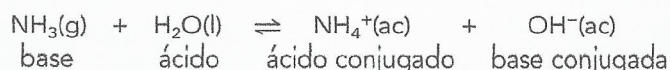


Esta reacción indica que cuando una especie pierde un protón, el producto tiene que ser una base, porque el proceso es reversible (en grado variable dependiendo del ácido). El ion cloruro se describe como la **base conjugada** de la molécula de cloruro de hidrógeno.



Esta reacción indica que cuando una especie gana un protón, el producto tiene que ser un ácido, porque el proceso es reversible. El ion hidronio u oxonio se describe como el **ácido conjugado** de la molécula de agua. Una reacción ácido-base siempre lleva asociados (como mínimo) dos **pares conjugados** que difieren en un  $\text{H}^+$ .

La teoría de Brønsted–Lowry también se puede aplicar al comportamiento de las bases en una disolución acuosa. Por ejemplo, cuando el gas amoníaco se disuelve en agua se establece el siguiente equilibrio químico:



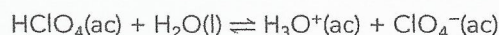


El amoníaco actúa como base al aceptar un protón del agua. El agua actúa aquí como ácido, a diferencia de su comportamiento con los ácidos, ante los que actúa como base. Las especies capaces de actuar indistintamente como ácidos o como bases (donantes de protones y aceptores de protones) dependiendo de la especie con la que estén reaccionando, se denominan **anfipróticas**.



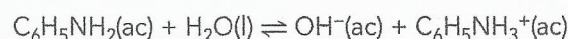
## Deducción de los ácidos y bases de Brønsted–Lowry en una reacción química

El ácido clórico(VII),  $\text{HClO}_4$ , actúa en agua como un ácido monoprótico. Escribe una ecuación que represente su disociación o ionización en agua. Identifica el ácido y la base de Brønsted–Lowry. Razona tu respuesta.



El  $\text{HClO}_4$  es el ácido (donante de protones) porque en la reacción directa ha perdido su protón ( $\text{H}^+$ ) y ha formado el ion clorato(VII),  $\text{ClO}_4^-$ . El  $\text{H}_2\text{O}$  es la base (aceptor de protones) porque ha ganado un protón ( $\text{H}^+$ ) en la reacción directa y ha formado el ion oxonio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

La fenilamina,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--NH}_2$ , es monobásica porque reacciona con una única molécula de un monoácido (ácido monoprótico). Escribe una ecuación que represente su disociación o ionización en agua. Identifica el ácido y la base de Brønsted–Lowry. Razona tu respuesta.



La molécula de fenilamina es la base (aceptora de protones) porque en la reacción directa ha aceptado un protón ( $\text{H}^+$ ) y ha formado  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ . El  $\text{H}_2\text{O}$  es el ácido (donante de protones) porque en la reacción directa ha perdido un protón ( $\text{H}^+$ ) y ha formado el ion hidróxido,  $\text{OH}^-$ .

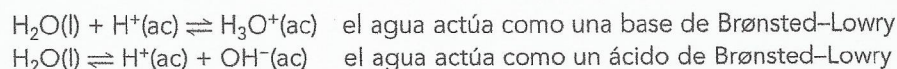
1 Identifica los ácidos y bases de Brønsted–Lowry en las reacciones siguientes:

- a  $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{H}_2$
- b  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
- c  $\text{H}_2\text{NCONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+\text{CONH}_2 + \text{OH}^-$
- d  $\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- e  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

## ■ Especies anfipróticas

El término **anfiprótico** significa que la sustancia puede indistintamente donar y aceptar un **protón** ( $\text{H}^+$ ), mientras que el término **anfótero** es más general y significa que la sustancia puede actuar indistintamente como ácido o como base.

Las moléculas de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) se pueden considerar tanto anfóteras como anfipróticas:



En estas ecuaciones vemos que el agua puede ganar un protón cuando actúa como base y puede perder un protón cuando actúa como ácido. Por tanto, todas las sustancias anfipróticas son anfóteras, porque cuando donan un protón actúan como ácidos y cuando aceptan un protón actúan como bases.

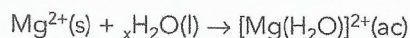
Los aminoácidos son buenos ejemplos de especies anfipróticas. Por ejemplo, el aminoácido más simple, la glicina,  $\text{H}_2\text{N--CH}_2\text{--COOH}$ , tiene dos grupos funcionales. El grupo funcional amino,  $\text{--NH}_2$ , es básico debido a la presencia de un par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno, y el grupo ácido carboxílico es ácido debido a la presencia de un átomo de hidrógeno ionizable o ácido. Tanto en disolución como en estado sólido hay una transferencia ácido-base interna de un protón procedente del grupo ácido carboxílico al grupo amino y se forma un ion dipolar o ion anfótero:  $\text{H}_3\text{N}^+\text{--CH}_2\text{--COO}^-$ .

Sin embargo, no todas las sustancias anfóteras son anfipróticas, porque solo los ácidos y las bases de Brønsted–Lowry aceptan y donan protones. Si también consideramos los ácidos y las bases de Lewis, estos aceptan o donan pares de electrones solitarios, lo que significa que una sustancia que posee más de un mecanismo de acción podría mostrar ambos tipos de acidez o basicidad. Por ejemplo, cuando un óxido metálico como el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  está en disolución acuosa, se puede disociar para liberar iones hidróxido:





Esta disociación o ionización parcial lo convierte en una base de Brønsted–Lowry, pero el ion magnesio,  $\text{Mg}^{2+}$ , también puede tener moléculas de agua coordinadas con un par solitario a través de la formación de enlaces dativos, lo que lo convierte en un ácido de Lewis (aceptor de pares de electrones):



La distinción entre anfótero y anfiprótico te quedará más clara después de leer el Capítulo 18. La teoría de Lewis es una teoría ácido-base más general que incluye a la teoría de los ácidos y las bases de Brønsted–Lowry.

#### Naturaleza de la ciencia

### Obtención de pruebas experimentales de las teorías: las propiedades observables de los ácidos y de las bases han llevado a la modificación de las teorías ácido-base

Desde hace siglos se sabe que las disoluciones acuosas de ácidos tienen un sabor agrio y reaccionan con una amplia gama de sustancias, como los óxidos metálicos y los metales más reactivos como el hierro. Análogamente, se sabía que las bases reaccionaban con ácidos y disoluciones de álcalis y que tenían un tacto jabonoso y un gusto amargo. La primera explicación que se dio a las propiedades comunes de los ácidos fue la idea de Lavoisier de que los ácidos contenían oxígeno. Muchos ácidos comunes son oxácidos, pero esta idea fue refutada experimentalmente gracias a la identificación de ácidos como el ácido clorhídrico y el ácido cianhídrico, HCN. En 1830, el químico alemán Justus von Liebig sugirió que los ácidos eran compuestos que contenían hidrógeno y en los que el hidrógeno podía ser sustituido por metales. En estudios sobre los ácidos realizados posteriormente se descubrió que sus disoluciones eran excelentes conductores eléctricos, lo que sugería que las disoluciones ácidas contenían iones. Se trata de una propiedad frecuente que también comparten las sales. Los ácidos, las bases y las sales se agrupan conjuntamente en una categoría denominada electrolitos, lo que significa que una disolución acuosa de esta sustancia conduce la corriente eléctrica. Sin embargo, existen numerosas pruebas experimentales obtenidas con espectroscopia que demuestran que el ion activo presente en una disolución ácida no es un protón ( $\text{H}^+$ ), sino el ion oxonio,  $\text{H}_3\text{O}^+$  (una molécula de agua protonada). De hecho, el ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  puede formar enlaces de hidrógeno con tres moléculas de agua para formar  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ .

#### Naturaleza de la ciencia

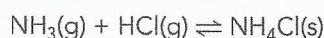
### Refutación experimental de teorías y teorías que son desbancadas

La primera teoría sobre la acidez procedía de la antigua Grecia, donde los ácidos se definían como sustancias de sabor agrio. Posteriormente se descubrió que las sustancias ácidas no solo tenían sabor agrio, sino que también cambiaban el color del papel de tornasol y corroían los metales. Las bases, por el contrario, se definían y se estudiaban habitualmente en función de su capacidad para contrarrestar a los ácidos y, por tanto, su caracterización química se encontraba en segundo lugar después de estos.

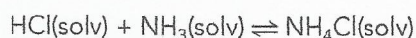
Antoine Lavoisier (Capítulo 1), el padre de la química moderna, sugirió que los ácidos eran sustancias que contenían oxígeno. Claude Berthollet (1748-1822) demostró en 1787 que el «ácido prúsico» (ácido cianhídrico, HCN) contenía solo hidrógeno, carbono y nitrógeno. Sir Humphry Davy (1778-1829) fue un químico inglés que descubrió varios metales del grupo 1 y 2 y sugirió que todos los ácidos contenían hidrógeno como elemento fundamental. En 1838 el químico alemán Justus von Liebig (1803-1873) (Figura 8.1) propuso que los ácidos eran sustancias que podían reaccionar con metales para producir hidrógeno.

La teoría de Arrhenius fue la primera teoría científica sobre la acidez: los ácidos proporcionaban iones hidrógeno,  $\text{H}^+(\text{ac})$ , en una disolución acuosa (como únicos cationes) y las bases proporcionaban iones hidróxido,  $\text{OH}^-(\text{ac})$  en disolución acuosa (como únicos aniones). Uno de los problemas que presenta la teoría de Arrhenius es que es más bien restrictiva, porque muchas reacciones se llevan a cabo en disolventes distintos del agua o en fase gaseosa en ausencia de disolvente. Entre estos disolventes no acuosos se encuentran el amoníaco líquido y el dióxido de azufre líquido.

La definición de los ácidos y las bases según la teoría de Brønsted–Lowry amplió la definición de los ácidos y de las bases, ya que los ácidos eran donantes de protones y las bases eran aceptores de protones. Esta idea concuerda con la teoría de Arrhenius pero incluye además reacciones como la que tiene lugar entre los gases amoníaco y cloruro de hidrógeno:



donde no aparece el agua. También incluye la reacción entre el cloruro de hidrógeno y las moléculas de amoníaco en amoníaco líquido:



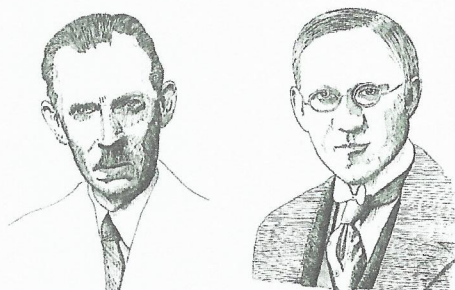
donde (solv) se refiere a la solvatación debida a las moléculas de amoníaco.



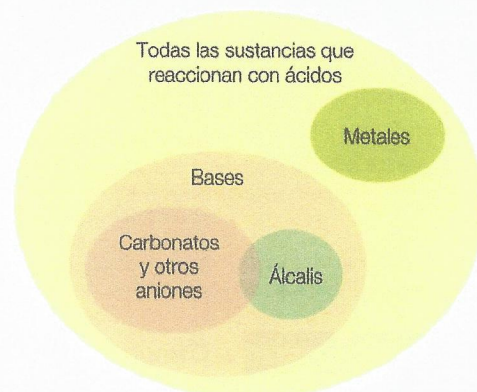
■ Figura 8.1  
Justus von Liebig



Johannes Brønsted (Figura 8.2) (1879-1947) fue un químico físico danés que, tras su graduación como ingeniero químico, fue nombrado profesor de química inorgánica y química física de la Universidad de Copenhague. En 1923 presentó su teoría de las reacciones ácido-base basada en los protones (Figura 8.3). El químico británico Thomas Lowry (véase la Figura 8.2) (1874-1936) publicó una teoría idéntica el mismo año. Ambos científicos se dieron cuenta de que el agua desempeñaba un papel activo en la acidez.



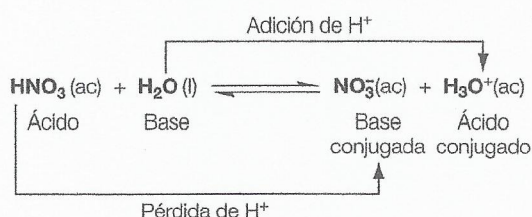
■ Figura 8.2 Johannes Brønsted (izquierda) y Thomas Lowry (derecha)



■ Figura 8.3 Diagrama de Venn en el que se muestra la clasificación de las sustancias químicas que reaccionan con ácidos según Brønsted-Lowry

El químico estadounidense Gilbert Lewis fue un químico muy influyente que desarrolló nuestras ideas sobre el enlace covalente e introdujo los diagramas con puntos y cruces (diagramas o estructuras de Lewis) (Capítulo 4). Lewis decidió que se necesitaba una teoría de los ácidos y de las bases todavía más general, y en 1923 propuso que los ácidos eran aceptores de pares de electrones y que las bases eran donantes de pares de electrones. La teoría de Lewis se puede aplicar a una amplia gama de reacciones orgánicas e inorgánicas que no se pueden clasificar ni como reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry ni como reacciones ácido-base de Arrhenius. Estos tipos de reacciones implican la donación y la compartición de un par electrónico de la base de Lewis y su interacción con un orbital vacío del ácido de Lewis (Capítulo 18).

## ■ Pares ácido-base conjugados



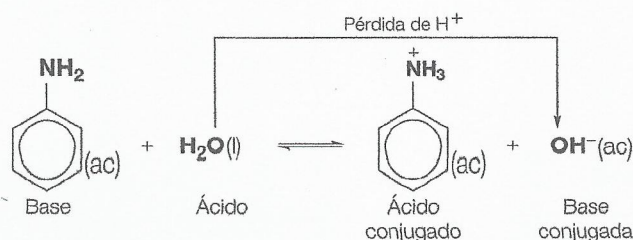
■ Figura 8.4 Reacción de equilibrio entre el ácido nítrico y el agua

Un ácido conjugado es la molécula o el ion formado cuando se añade un protón a una base. Una base conjugada es la especie formada cuando se elimina un protón de un ácido. Un par de especies que difieren en un único protón se denomina un par ácido-base conjugado. La palabra conjugado significa «unido en forma de par».

Por ejemplo, en la disociación o ionización del ácido nítrico, el ion nitrato(V),  $\text{NO}_3^-(\text{ac})$ , es la base conjugada del ácido nítrico, mientras que el ion oxonio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , es el ácido conjugado del agua, que actúa como base. Los iones ácido nítrico(V) y nitrato(V) forman un par ácido-base conjugado y los iones agua y oxonio forman otro par ácido-base conjugado (Figura 8.4).

Análogamente, en la disociación o ionización de la fenilamina,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , el ion fenilamonio,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)^+(\text{ac})$ , es el ácido conjugado de la fenilamina, mientras que el ion hidróxido,  $\text{OH}^-$ , es la base conjugada del agua, que actúa como ácido. Los iones fenilamina y fenilamonio forman un par conjugado ácido-base y el agua y los iones hidróxido forman otro par ácido-base conjugado (Figura 8.5).

■ Figura 8.5 Reacción de equilibrio entre la fenilamina y el agua

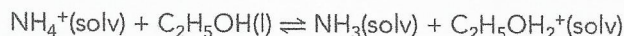






## Deducción de la base conjugada o del ácido conjugado en una reacción química

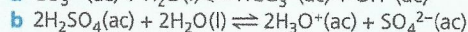
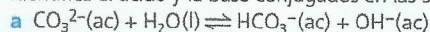
En el etanol puro,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , puede existir el siguiente equilibrio con los iones amonio:



donde (solv) indica que los iones están rodeados por moléculas de etanol. Identifica el ácido y la base conjugados de esta reacción. Razona tu respuesta.

Un ácido conjugado está situado en el lado derecho del equilibrio y actúa como ácido (donante de protones). El  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+(\text{solv})$  es un ácido conjugado porque en la reacción inversa pierde un protón ( $\text{H}^+$ ) y forma  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ . El  $\text{NH}_3(\text{solv})$  es una base conjugada porque en la reacción inversa gana un protón para formar  $\text{NH}_4^+(\text{solv})$ .

2 Identifica el ácido y la base conjugados en las siguientes reacciones:



### Naturaleza de la ciencia

### Comprensión pública de la ciencia

La expresión inglesa *litmus test* [literalmente «prueba del papel de tornasol»] se emplea para indicar una prueba en la que solo es decisivo un único factor (como una actitud, un suceso o un hecho). Por ejemplo, un partido político puede utilizar la actitud frente al control del uso de las armas como un *litmus test* para los candidatos: los que lo defienden serán elegidos por el partido y los que no lo defienden, no lo serán. Cuando el papel de tornasol se introduce en una disolución ácida, se vuelve de color rojo; cuando se introduce en una disolución alcalina, se vuelve de color azul. Solo hay dos posibilidades.

El término prueba de ácido se define como una prueba rigurosa y concluyente para establecer la riqueza o el valor y deriva de la prueba del oro con ácido nítrico. Esta última se centra en el hecho de que el oro es noble o no reactivo, es decir, resistente a los cambios por corrosión, oxidación o ácido diluido. La prueba consiste en frotar el objeto de color dorado con esquistos carbonosos, lo que da lugar a una marca fácilmente visible. Esta marca se somete a prueba mediante la aplicación de agua fuerte (ácido nítrico concentrado), que disuelve la marca dejada por cualquier cosa que no sea oro. Si la marca permanece, se somete a prueba aplicando agua regia (una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrados). Si la marca se elimina es que la prueba ha disuelto el oro, lo que demuestra que el objeto es de oro genuino.



### El vocabulario de la teoría ácido-base

En la antigüedad, los egipcios y los griegos definieron distintas sustancias basándose en su sabor. Tanto unos como otros habían descubierto una determinada sustancia cuyo sabor era muy agrio. A esta sustancia se la acabó denominando vinagre (una disolución de ácido etanoico) y se producía en la fermentación de frutas para la obtención de vino. Así, se desarrolló una nueva categorización de sustancias que incluía todas aquellas cosas que eran agrias. La palabra griega *acidus* significa agrio en latín y *oxygene* significa formador de ácido en griego, lo que refleja la creencia errónea de que ese elemento era el responsable de las propiedades ácidas de un compuesto. Un gran número de ácidos, por ejemplo el sulfúrico, el nítrico y ácidos orgánicos, contienen oxígeno, pero este no es el responsable de las propiedades características de los ácidos en disoluciones acuosas.

Los griegos también conocían una categoría diferente de sustancias, ya que descubrieron tres sustancias resbaladizas que quedaban en forma de residuo tras la quema de determinados materiales. Estas tres sustancias eran la potasa, la sosa y la cal. La potasa (carbonato de potasio), que debió haber sido la primera en descubrirse, se producía a partir de las cenizas vegetales. Cuando se dejaba evaporar el agua de algunas ubicaciones, la película que quedaba era sosa (carbonato de sodio). La cal (óxido de calcio) se producía al quemar conchas marinas (carbonato de calcio). Finalmente, los griegos descubrieron una nueva categoría para definir sustancias (posteriormente conocidas como álcalis) basada en la propiedad de presentar un tacto resbaladizo.

En 1386 se desarrolló una nueva terminología que completaba la definición griega de agrio o resbaladizo y que servía para hablar de cosas que tenían un tacto resbaladizo. El nuevo término se desarrolló a partir de la palabra árabe *al-qaliy* (que significa «las cenizas») y se empleó a partir de entonces para hablar de sustancias cuyo tacto resultaba resbaladizo. La teoría ácido-base se ha desarrollado mediante la contribución de científicos procedentes de todo el mundo y su vocabulario ha estado influido por sus distintas lenguas.



### Enlace con la teoría del conocimiento

*El comportamiento de los ácidos y de las bases se puede explicar empleando distintas teorías. ¿En qué se diferencian las explicaciones de la química de las de otras materias como la historia?*

Las explicaciones científicas son empíricas, lo que significa que deben estar basadas en observaciones y datos empíricos (basados en los sentidos), o en experimentos (o, como mínimo, se deben inferir directamente a partir de estos cuando no se puede acceder a la observación directa).

Las explicaciones científicas (teorías, hipótesis, modelos e incluso leyes científicas) son provisionales. Esto significa que todo el conocimiento científico es, en potencia, refutable experimentalmente. Las explicaciones científicas se pueden poner a prueba experimentalmente y puede aparecer un resultado que no respalde la teoría propuesta. En otras palabras, una teoría científica debe ser potencialmente refutable por la vía experimental. Siempre existe una posibilidad de que la teoría científica esté equivocada, con independencia de la cantidad de datos que la respalden.

Las explicaciones científicas son parcas, lo que significa que si dos o más teorías compiten para explicar los datos, la más simple es, por regla general, la correcta (principio de la navaja de Occam). Las explicaciones científicas asumen la causalidad (es decir, para cada causa hay un efecto y la causa viene antes que el efecto).

El objetivo de las explicaciones históricas es desvelar y comprender los sucesos del pasado a través de la historiografía (fuentes primarias y secundarias). Existen algunas similitudes entre las explicaciones científicas y las históricas. Los datos empíricos, por ejemplo, se usan en ambas explicaciones de los sucesos.

Una explicación histórica es la explicación de determinados sucesos que han tenido lugar y, en términos generales, es la explicación de una circunstancia en el contexto histórico. Las explicaciones históricas proporcionan causas a los resultados en casos particulares. Son empíricas, pero se pueden alterar, y están limitadas al pasado. La historia, como la ciencia, se puede refutar experimentalmente en función de las pruebas experimentales.

En la historia no hay leyes generales y los historiadores son a menudo cautelosos a la hora de realizar predicciones sobre sucesos históricos futuros. Y sin embargo, muy pocos discutirían que el conocimiento del pasado proporciona un mejor conocimiento del estado presente del mundo.

Tanto la ciencia como la historia asumen que la objetividad es un componente necesario de cualquier dato científico o histórico (fuentes primarias y secundarias), que debería publicarse y hacerse público. No obstante, a menudo son las instituciones y no los historiadores individuales los que «controlan» la historia. Los ganadores de los conflictos y las élites de las sociedades son, finalmente, quienes escriben la historia y quienes la transmiten.

Sin embargo, se habla de la universalidad de la ciencia: las leyes de la física se aplican por igual a todos los grupos culturales. Y, en cambio, la comprensión que un individuo tiene de la historia se verá influida, si no controlada, por su formación cultural. Toda historia es una versión, y eso es inevitable e ineludible. Y sin embargo, es un hecho reconocido que la propia ciencia es un proceso condicionado históricamente y culturalmente.

E.H. Carr (autor de «¿Qué es la historia?») escribió: «*Pero el concepto de verdad absoluta tampoco es apropiado en el ámbito de la historia, o, sospecho, en el ámbito de la ciencia. Es el único tipo (y el más simple) de afirmación histórica que se puede declarar cierto o absolutamente falso.*»



■ Figura 8.6 Úlcera estomacal

### Aplicación: bases débiles

El estómago segrega ácido clorhídrico para ayudar a digerir las proteínas y matar las bacterias dañinas. La concentración de ácido clorhídrico es aproximadamente de  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de HCl o  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{H}^+$ . El estómago está protegido de la acción corrosiva del ácido clorhídrico por una membrana que segrega una capa de moco. En esta membrana se pueden desarrollar orificios que permiten que el ácido clorhídrico ataque al delicado tejido, provocando una lesión dolorosa. Estos orificios, conocidos como úlceras estomacales (Figura 8.6), pueden tener su origen en una segregación excesiva de ácido clorhídrico o en una debilidad de la membrana digestiva.

Estudios recientes han demostrado que muchas úlceras están provocadas por una especie concreta de bacteria (*Helicobacter pylori*). El problema de un exceso de ácido se puede resolver de dos maneras: eliminando el exceso de ácido o disminuyendo su producción. Las sustancias que eliminan el exceso de ácido a través de su neutralización se conocen como antiácidos, y son sólidos que contienen iones hidróxido, carbonato o hidrogenocarbonato. Los fármacos que disminuyen la producción de ácido se denominan inhibidores de la bomba de protones, como por ejemplo Tagamet y Zantac.



## 8.2 Propiedades de los ácidos y de las bases

*La caracterización de un ácido depende de resultados empíricos como la producción de gases en reacciones con metales, los cambios de color de los indicadores o la emisión de calor en reacciones con óxidos e hidróxidos metálicos.*

### ■ Propiedades de los ácidos y de las bases

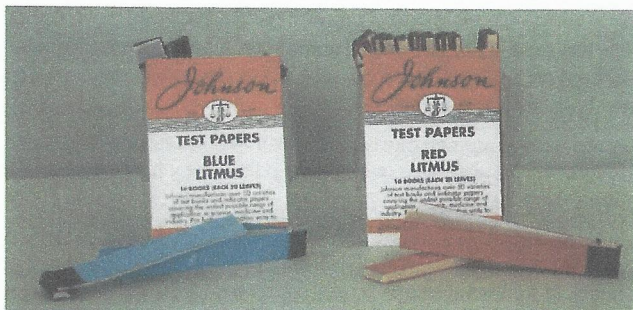
#### Ácidos

Los ácidos que encontramos habitualmente en el laboratorio son el ácido etanoico,  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac})$ , el ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ , el ácido clorhídrico,  $\text{HCl}(\text{ac})$ , y el ácido nítrico,  $\text{HNO}_3(\text{ac})$ . Los ácidos son un grupo de compuestos que presentan las propiedades siguientes cuando se disuelven en agua para formar una disolución diluida.

#### pH

Los ácidos tienen un valor del pH inferior a 7 y vuelven de color rojo el papel de tornasol. El valor del pH es una medida de la acidez de la disolución y los indicadores (Figura 8.7) son tintes que cambian de color según el pH de la disolución.

■ Figura 8.7  
Papel de tornasol rojo  
y azul



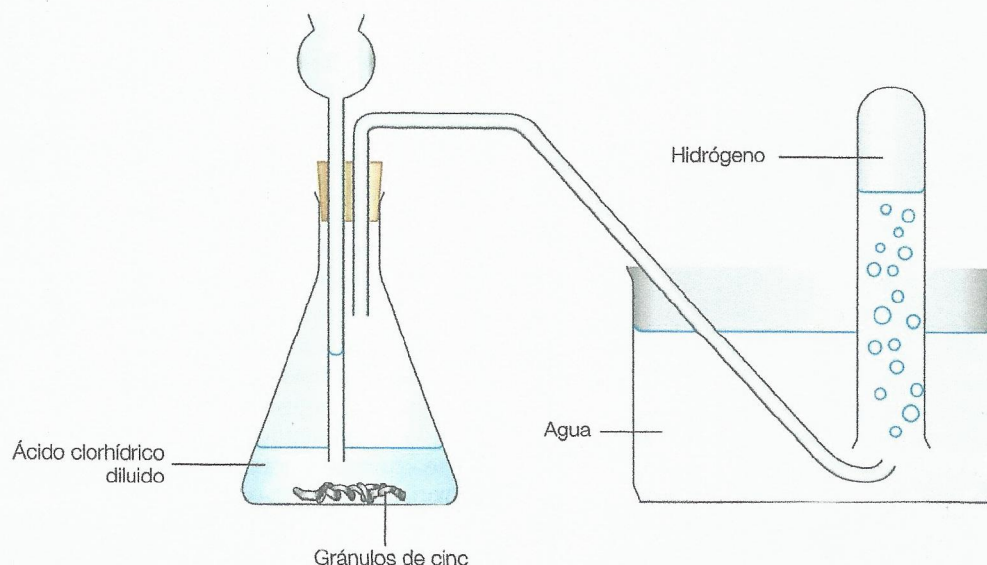
#### Conductividad

Los ácidos son electrolitos (Capítulo 9), es decir, experimentan una descomposición química cuando una corriente eléctrica atraviesa sus disoluciones acuosas.

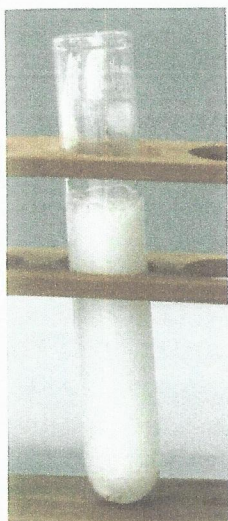
#### Reacción con los metales

Cuando a los ácidos diluidos se les añade un metal reactivo (Capítulo 9) como el magnesio, el hierro o el cinc, la mayoría reaccionan desprendiendo gas hidrógeno (Figura 8.8) y una disolución de sal.

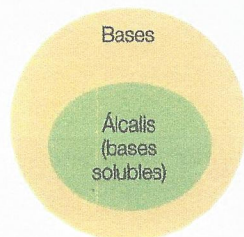
■ Figura 8.8  
Montaje experimental  
para recoger el hidrógeno  
que se desprende en la  
reacción entre el cinc y el  
ácido clorhídrico



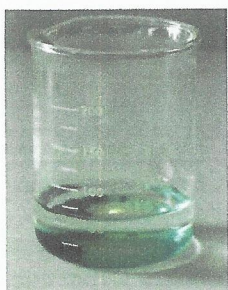




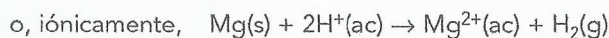
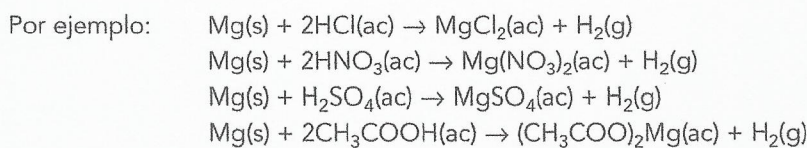
■ **Figura 8.9**  
Reacción entre el  
carbonato cálcico y  
el ácido clorhídrico  
diluido



■ **Figura 8.10**  
Relación entre los álcalis y  
las bases



■ **Figura 8.11**  
Reacción entre el  
óxido de cobre(II)  
en exceso y el ácido  
clorhídrico para  
formar una disolución  
de cloruro de cobre(II)  
de color verde



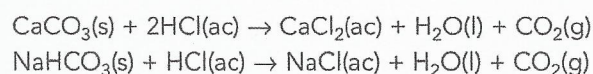
En general,

metal reactivo + ácido diluido  $\rightarrow$  sal + hidrógeno

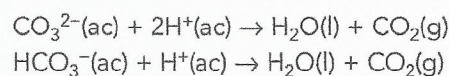
Los metales menos reactivos, por ejemplo el cobre y el plomo, *no* reaccionan con los ácidos diluidos (Capítulo 9).

### Reacción con los carbonatos metálicos

Los ácidos diluidos reaccionan desprendiendo dióxido de carbono gaseoso cuando se les añade un carbonato metálico o un hidrogenocarbonato metálico (Figura 8.9). Por ejemplo:



o, iónicamente,

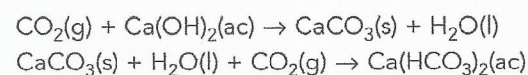


En general,

carbonato metálico o hidrogenocarbonato metálico + ácido diluido  $\rightarrow$  sal + agua + dióxido de carbono

La reacción entre el carbonato de calcio y el ácido sulfúrico diluido es *lenta* porque el carbonato de calcio está protegido de los ataques del ácido por una capa de sulfato de calcio,  $\text{CaSO}_4$ , casi insoluble.

La presencia de dióxido de carbono se puede confirmar mediante el borboteo del gas a través de cal muerta (una disolución de hidróxido de calcio). Inicialmente la disolución se vuelve turbia, pero después se aclara si pasa un exceso de dióxido de carbono a través de la cal muerta:



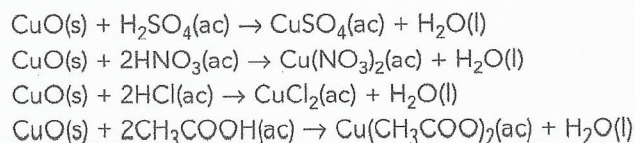
### Reacción con bases

Las bases incluyen los óxidos metálicos, los hidróxidos metálicos y el amoníaco acuoso. Una base es una sustancia que reacciona con un ácido para formar *únicamente* una sal y agua. Esta reacción se conoce como **neutralización**.

Los **álcalis** son bases solubles en agua (Figura 8.10) e incluyen los hidróxidos del grupo 1, el hidróxido de bario y el amoníaco acuoso,  $\text{NH}_3\text{(ac)}$ , a veces denominado «hidróxido de amonio»,  $\text{NH}_4\text{OH(ac)}$ . Los álcalis presentan un tacto jabonoso (reaccionan con los aceites y las grasas de la piel) y tienen gusto amargo.

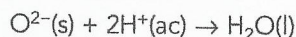
### Reacción con óxidos metálicos

Cuando se les añade un óxido metálico (Figura 8.11), los ácidos diluidos reaccionan para dar lugar a una sal y agua.





o, iónicamente,

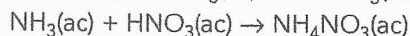
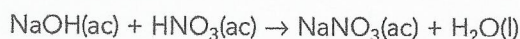


En general,

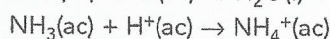
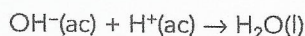


### Reacción con hidróxidos metálicos

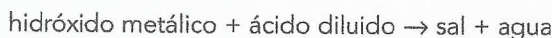
Cuando se les añade un hidróxido metálico o amoníaco acuoso, los ácidos diluidos reaccionan para dar una sal y agua. Por ejemplo:



o, iónicamente,

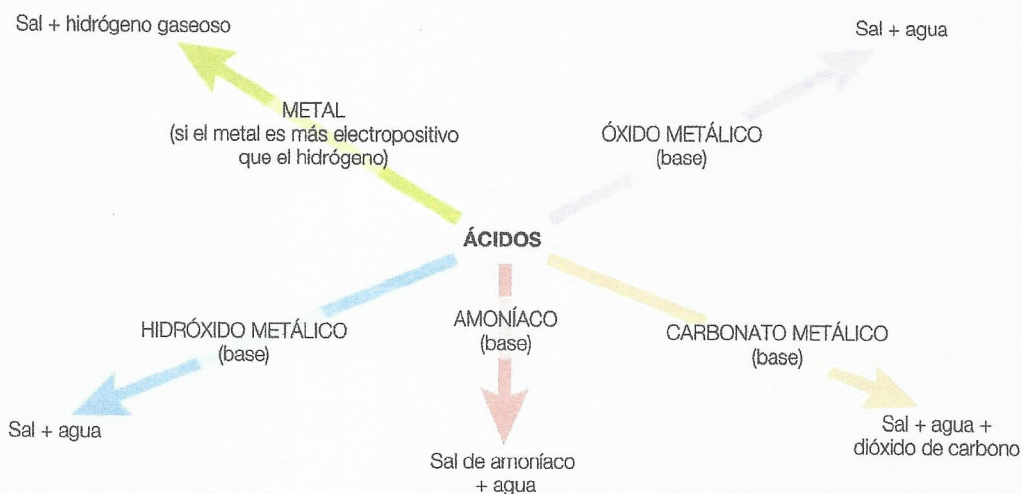


En general,



En la Figura 8.12 tenemos un resumen de las reacciones de los ácidos en disolución acuosa diluida.

■ **Figura 8.12**  
Resumen de las  
reacciones de los ácidos



### Aplicación: ácidos y bases de uso cotidiano

Diversos ácidos y bases se emplean en la limpieza doméstica como agentes limpiadores (Figura 8.13). Para eliminar la herrumbre se emplean productos que suelen contener ácido fosfórico(V), que forma una capa protectora de fosfato de hierro(III) para evitar que prosiga la oxidación del hierro. Las manchas de herrumbre en la ropa se pueden eliminar con ácido etanodioico (ácido oxálico), mediante una reacción que comporta la formación de complejos de iones hierro (Capítulo 13). El agua dura contiene una elevada concentración de iones calcio y forma depósitos en los hervidores y en las cañerías del agua caliente. Los depósitos de carbonato se pueden eliminar con ácido, por ejemplo vinagre (ácido etanoico).

Los productos de limpieza para el horno suelen contener hidróxido de sodio (Figura 8.14), que convierte los aceites y las grasas en productos solubles en agua (propano-1,2,3-triol e iones carboxilato). Muchos productos de limpieza líquidos contienen amoníaco o carbonato de sodio, ambos bases débiles y, por tanto, menos corrosivos para la piel y los ojos. El carbonato de sodio se emplea en los cristales de los productos lavavajillas. Los iones carbonato experimentan hidrólisis con las moléculas de agua para desprender iones hidróxido en exceso.





■ **Figura 8.13** Tabletillas para la limpieza de dentaduras postizas. Los ingredientes activos son las sales hidrogenocarbonato de sodio, perborato de sodio y ácido cítrico



■ **Figura 8.14** Toallitas para la limpieza del horno

Cuando una abeja pica, inyecta en la piel una disolución ácida que contiene ácido metanoico ( $\text{HCOOH}$ ). La picadura se puede neutralizar frotando la piel con una loción de calamina, que contiene carbonato de cinc ( $\text{ZnCO}_3$ ), o bien con bicarbonato de sodio (hidrogenocarbonato de sodio,  $\text{NaHCO}_3$ ). Las picaduras de avispa son alcalinas y se pueden neutralizar con vinagre. Las picaduras de hormigas y de ortigas contienen ácido metanoico.

Generalmente la pasta dentífrica tiene un pH de 8 o 9, lo que la hace medianamente alcalina, aunque, de hecho, puede estar entre 7 y 10 según los aditivos que contenga. El pH alcalino de la pasta dentífrica ayuda a neutralizar los ácidos de la placa bacteriana que provocan la caries. Las pastas dentífricas que contienen bicarbonato sódico son las que tienen el pH más elevado.

## Perspectivas adicionales

### Sales

Una **sal** es un compuesto iónico que se forma cuando el hidrógeno reemplazable de un ácido es reemplazado en parte o en su totalidad por un metal (ion). Las sales se forman mediante reacciones de neutralización exotérmicas.



El número de átomos de hidrógeno reemplazables de un ácido se denomina **basicidad** o **proticidad** del ácido. En la Tabla 8.1 se muestra la basicidad o proticidad de algunos ácidos corrientes.

■ **Tabla 8.1**  
Basicidad o proticidad  
de algunos ácidos  
corrientes

Nombre del ácido	Fórmula	Basicidad o proticidad
Ácido clorhídrico	$\text{HCl}$	1
Ácido nítrico(V)	$\text{HNO}_3$	1
Ácido etanoico	$\text{CH}_3\text{COOH}$	1
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	2
Ácido carbónico	$\text{H}_2\text{CO}_3$	2
Ácido fosfórico(V)	$\text{H}_3\text{PO}_4$	3

En el caso de un ácido diprótico o dibásico (que contiene más de un átomo de hidrógeno reemplazable) las sales se pueden formar cuando se reemplaza la totalidad del hidrógeno o bien parte de este. En el primer caso se denominan **sales normales** y en el segundo, **sales ácidas**. En la Tabla 8.2 podemos ver ejemplos de las sales de sodio formadas por ácidos corrientes.



■ Tabla 8.2

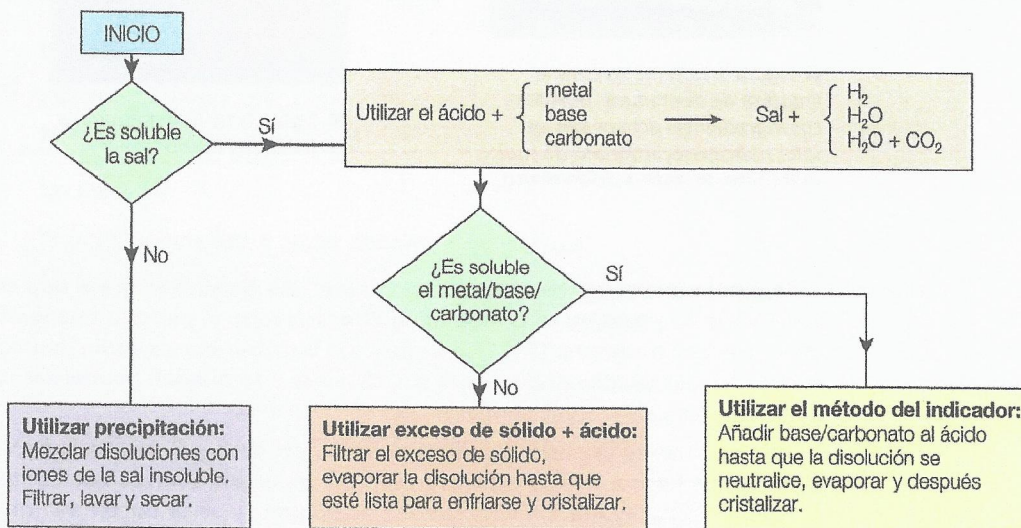
Ejemplos de sales de sodio formadas por ácidos corrientes

Ácido	Sal	Ejemplo
Ácido clorhídrico, HCl	Cloruros	Cloruro de sodio, NaCl
Ácido nítrico, HNO <sub>3</sub>	Nitratos	Nitrato de sodio, NaNO <sub>3</sub>
Ácido etanoico, CH <sub>3</sub> COOH	Etanoatos	Etanoato de sodio, CH <sub>3</sub> COONa
Ácido sulfúrico, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfatos (sales normales) e hidrogenosulfatos (sales ácidas)	Sulfato de sodio, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , e hidrogenosulfato de sodio, NaHSO <sub>4</sub>
Ácido carbónico, H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonatos (sales normales) e hidrogenocarbonatos (sales ácidas)	Carbonato de sodio, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , e hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO <sub>3</sub>

Las soluciones acuosas de sales pueden ser neutras, ácidas o alcalinas (Capítulo 18). Las sales que forman soluciones ácidas o alcalinas han experimentado una hidrólisis con el agua. Las sales se pueden preparar de distintas maneras, según su solubilidad (Figura 8.15).

■ Figura 8.15

Resumen de la preparación de las sales



### Ajuste de las ecuaciones químicas para las reacciones de los ácidos

Con las ecuaciones generales para las reacciones de los ácidos más lo que aprendimos en el Capítulo 1 sobre el ajuste de ecuaciones podremos construir una amplia variedad de ecuaciones para describir las reacciones de los ácidos.

3 Escribe ecuaciones (incluyendo símbolos de estado) para las siguientes reacciones:

- ácido sulfúrico y carbonato de cobre(II)
- ácido bromhídrico e hidrogenocarbonato de calcio
- ácido fosfórico(V) y carbonato de sodio
- ácido etanoico y calcio
- disolución de fosfato de amonio e hidróxido de bario acuoso



### Identificación del ácido y de la base para la preparación de diferentes sales

El conocimiento de los aniones de diversos ácidos y los cationes de diversas bases nos permite identificar el ácido y la base para preparar una sal específica.

4 Identifica los ácidos y las bases utilizadas para preparar las sales siguientes:

- sulfato de plata(I)
- nitrato de magnesio
- cloruro de potasio
- etanoato de bario





## Valoraciones ácido-base e indicadores

Los químicos pueden determinar si una disolución es ácida o alcalina mediante la adición de un indicador a la disolución. Un indicador es una sustancia que generalmente tiene un color determinado en una disolución muy ácida y otro color en disoluciones muy alcalinas. En la Tabla 22 de la página 21 del *Apéndice de datos de Química IB* hay una lista con los indicadores más habituales en la que se incluyen los dos colores que toman y el intervalo de pH en el que cambian de color.

Para la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte se puede emplear cualquier indicador. No obstante, si se valora un ácido fuerte con un ácido débil, el indicador adecuado es el anaranjado de metilo ( $pK_a$  3,7) o bien cualquier otro indicador cuyo valor del  $pK_a$  sea inferior a 7. Si se valora un ácido débil con una base fuerte, el indicador adecuado es la fenolftaleína (valor del  $pK_a$  9,6) o cualquier otro indicador cuyo valor del  $pK_a$  sea superior a 7. Un ácido débil y una base débil no se pueden valorar en presencia de un indicador. La teoría de los indicadores, los valores del  $pK_a$  (como medida de la fortaleza de un ácido) y la elección de los indicadores para las valoraciones ácido-base se estudian en el Capítulo 18.

## ■ La importancia del agua

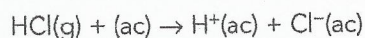
Los ácidos puros o anhídros no se comportan como ácidos y no muestran las propiedades características de los ácidos descritas anteriormente. Estas propiedades solo las muestran una vez que han reaccionado y se han disuelto en agua para formar disoluciones acuosas diluidas.

La importancia del agua en las disoluciones ácidas se puede demostrar disolviendo cloruro de hidrógeno gaseoso, HCl, tanto en agua como en un líquido orgánico como el metilbenceno,  $C_6H_5CH_3$ . En ambos casos se forman disoluciones, pero solo la disolución acuosa exhibe las propiedades características de los ácidos (Tabla 8.3).

■ **Tabla 8.3**  
Reacciones del cloruro de hidrógeno con el agua y con el metilbenceno

Prueba	Disolución de cloruro de hidrógeno en agua	Disolución de cloruro de hidrógeno seco en metilbenceno seco
Papel indicador universal seco	Se vuelve de color rojo, se forma una disolución ácida	Permanece de color verde, se forma una disolución neutra
Adición de carbonato de calcio	Se produce dióxido de carbono gaseoso	No hay reacción
Conductividad eléctrica	Buen conductor	No conductor
Cambio de temperatura en la formación de la disolución	Aumento de la temperatura	Pequeño cambio de la temperatura

Los resultados se pueden explicar mediante la hipótesis de que en la disolución del cloruro de hidrógeno en agua se produce una reacción química y se forman iones, dando lugar a la formación de ácido clorhídrico:



Los iones de hidrógeno son los responsables de todas las propiedades ácidas de los ácidos que hemos descrito anteriormente y estos solo se forman en presencia de agua. Cuando el cloruro de hidrógeno se disuelve en metilbenceno, no se forman iones hidrógeno y están presentes moléculas de cloruro de hidrógeno no disociadas o no ionizadas, HCl (solv).

## 8.3 La escala de pH

*La escala de pH es una escala artificial que se utiliza para distinguir entre disoluciones ácidas, neutras y básicas/alcalinas*

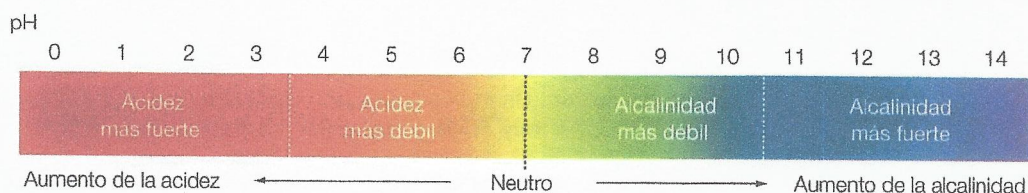
### ■ La escala de pH

La escala de pH es una escala numérica (Figura 8.16) que se emplea para describir la acidez, alcalinidad o neutralidad de una disolución acuosa. La escala va de 0 a 14:

- una disolución acuosa con un pH inferior a 7 es ácida
- una disolución acuosa con un pH superior a 7 es alcalina
- una disolución acuosa con un pH exactamente igual a 7 es neutra.



■ **Figura 8.16**  
Escala de pH



La disolución es *cada vez más ácida* a medida que los valores del pH, inferiores a 7, son cada vez *menores* y, a la inversa, la disolución es cada vez más alcalina a medida que los valores del pH, superiores a 7, son cada vez *mayores*.

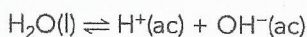
La escala de pH es *logarítmica* en base 10, lo que significa que la variación de una unidad en la escala de pH comporta una variación de orden 10 en la concentración de ion hidrógeno. Por ejemplo, una disolución acuosa con un pH de 4 es 10 veces más ácida que otra con un pH de 5 y 100 veces ( $10 \times 10$ ) más ácida que una disolución acuosa con un pH de 6. Además, una disolución acuosa con un pH de 8 es 100 veces ( $10 \times 10$ ) menos alcalina que otra con un pH de 10. El pH está relacionado directamente con la concentración de iones hidrógeno presentes en la disolución (Tabla 8.4).

pH	Concentración de iones hidrógeno, $H^+(ac)/mol\ dm^{-3}$
0	$1 \times 10^0 = 1,0$
1	$1 \times 10^{-1} = 0,1$
2	$1 \times 10^{-2} = 0,01$
3	$1 \times 10^{-3} = 0,001$
4	$1 \times 10^{-4} = 0,0001$
5	$1 \times 10^{-5} = 0,000\ 01$
6	$1 \times 10^{-6} = 0,000\ 001$
7	$1 \times 10^{-7} = 0,000\ 0001$
8	$1 \times 10^{-8} = 0,000\ 0000\ 1$
9	$1 \times 10^{-9} = 0,000\ 000\ 001$
10	$1 \times 10^{-10} = 0,000\ 000\ 000\ 1$
11	$1 \times 10^{-11} = 0,000\ 000\ 000\ 01$
12	$1 \times 10^{-12} = 0,000\ 000\ 000\ 001$
13	$1 \times 10^{-13} = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 1$
14	$1 \times 10^{-14} = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 01$

■ **Tabla 8.4** Relación entre el pH y la concentración de  $H^+(ac)$

Esta tabla nos permite ver claramente que si al pH de una disolución le otorgamos el valor  $x$ , la concentración de ion hidrógeno correspondiente es  $10^{-x} mol\ dm^{-3}$ . Por ahora emplearemos únicamente valores enteros de  $x$ , pero las expresiones en las que aparecen valores no enteros se pueden valorar utilizando una calculadora. Sin embargo, fíjate de nuevo en que la escala de pH es *logarítmica*, lo que significa que aunque un pH de 5,5, como número, se encuentra a medio camino entre un pH de 5 y uno de 6, la concentración  $10^{-5,5}$  no se encuentra a medio camino entre  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$ .

La Tabla 8.4 indica que el agua destilada (pH 7) y los álcalis, por ejemplo una disolución acuosa de hidróxido de sodio de  $1 mol\ dm^{-3}$  (pH 14), a pesar de ser respectivamente neutra y alcalina, contienen iones hidrógeno, aunque en concentraciones muy bajas. Los iones hidrógeno están presentes en las disoluciones acuosas neutras y alcalinas porque la propia agua experimenta una ligera disociación en iones hidrógeno e hidróxido (Capítulo 18):



Sin embargo, en el agua destilada (pH 7) las concentraciones de iones hidróxido e hidrógeno son iguales, es decir,  $[H^+(ac)] = [OH^-(ac)]$ . En una disolución ácida, la concentración de iones hidrógeno es mayor que la de iones hidróxido, es decir,  $[H^+(ac)] > [OH^-(ac)]$ , y en una disolución alcalina, la concentración de iones hidróxido es mayor que la de iones hidrógeno, es decir,  $[OH^-(ac)] > [H^+(ac)]$  (Tabla 8.5).

Disolución	$[H^+(ac)]/mol\ dm^{-3}$	$[OH^-(ac)]/mol\ dm^{-3}$
Ácida	$>10^{-7}$	$<10^{-7}$
Neutra	$10^{-7}$	$10^{-7}$
Básica	$<10^{-7}$	$>10^{-7}$

■ **Tabla 8.5** Concentraciones de iones (a 25 °C)

#### Naturaleza de la ciencia

**La navaja de Occam: la escala de pH es un intento de representar proporcionalmente la acidez relativa de un amplio intervalo de concentraciones de  $H^+$  mediante un número simple**

El principio filosófico de la navaja de Occam dice que la mejor explicación científica es la explicación más simple capaz de explicar todos los resultados conocidos. La escala de pH es solo una forma cómoda de expresar un intervalo muy amplio de números mediante una manera fácil de escribir, lo que se consigue utilizando una escala *logarítmica*. Se trata pues de una elección por comodidad y no tiene un mayor sentido.

Los científicos emplean una escala *logarítmica* cuando hay un amplio intervalo de valores, y la importancia de una variación en un valor no depende de la magnitud absoluta de la variación, sino de la magnitud de la variación en proporción al propio valor. Si la adición de 1 a un valor comporta la misma variación tanto si el valor original es 1 como si es 1000, la escala apropiada es la *lineal*. En cambio, si duplicar un valor comporta la misma variación que la que hay entre 1 y 2 o entre 1000 y 2000, la escala apropiada es la *logarítmica*.

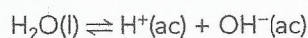


El pH es el «negativo» del logaritmo en base 10 (el antilogaritmo en base 10) de la concentración de iones hidrógeno (u oxonio). Si empleamos la concentración simplemente como nuestra medida de la acidez, diremos que la concentración de un ácido con pH 3 es de  $0,001$  ( $10^{-3}$ )  $\text{mol dm}^{-3}$ , y la de un ácido más débil con pH 4 es de  $0,0001$   $\text{mol dm}^{-3}$ . La del agua neutra sería de  $0,0000001$   $\text{mol dm}^{-3}$ , y la de una base fuerte con pH 11 sería  $0,00000000001$   $\text{mol dm}^{-3}$ .

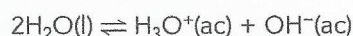
Si intentas representar gráficamente los valores de  $[\text{H}^+]$  y pH, verás que es imposible mostrar todos estos valores en una misma gráfica. Si puedes ver todos los valores correspondientes a los ácidos, los valores de las disoluciones neutras y básicas serán indistinguibles. Puedes situar los valores  $0,001$  y  $0,0001$  en los ejes, pero entonces el valor  $0,0000001$  será prácticamente cero y el valor  $0,01$  (que corresponde a un ácido realmente fuerte) estará fuera del papel. Si la diferencia entre  $0,000001$  y  $0,00001$  no fuera más importante que la diferencia entre  $0,001$  y  $0,001001$ , esta escala sería apropiada, porque no merecería la pena representar los valores muy pequeños. Sin embargo, es más importante distinguir entre los dos primeros valores (un ácido débil y otro más débil) que entre los dos últimos (prácticamente el mismo ácido fuerte); por tanto, necesitamos un modo de representar todos estos valores en nuestra gráfica y la escala logarítmica nos lo permite.

## ■ La constante del producto iónico del agua

Cuando purificamos el agua mediante la destilación repetida, su conductividad eléctrica disminuye hasta un valor constante y muy bajo, lo que constituye una prueba experimental de que el agua pura se disocia solo hasta cierto punto para formar iones:



o



Si aplicamos la ley de equilibrio (Capítulo 7) a la primera ecuación:

$$K_w = [\text{H}^+(\text{ac})] \times [\text{OH}^-(\text{ac})]$$

donde  $K_w$  representa una constante conocida como **constante del producto iónico del agua**. (Recordemos que en el Capítulo 7 estudiamos que los líquidos puros no aparecen en las expresiones de equilibrio.) Las concentraciones de  $\text{H}^+(\text{ac})$  y  $\text{OH}^-(\text{ac})$  en agua pura medidas a  $298 \text{ K}$  ( $25^\circ \text{C}$ ) son de  $1,00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ , por tanto:

$$K_w = [\text{H}^+(\text{ac})] \times [\text{OH}^-(\text{ac})] = 1,00 \times 10^{-7} \times 1,00 \times 10^{-7} = 1,00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

Esta ecuación es fundamental en la química ácido-base. Fíjate en que el producto entre  $[\text{H}^+(\text{ac})]$  y  $[\text{OH}^-(\text{ac})]$  es *constante* a una temperatura dada. En consecuencia, cuando la concentración de ion hidrógeno de una disolución aumenta, la concentración de ion hidróxido disminuye (y viceversa).

Se dice que la disolución es neutra cuando la concentración de iones hidrógeno iguala a la concentración de iones hidróxido, de manera que a  $298 \text{ K}$  ( $25^\circ \text{C}$ ), el valor de  $K_w$  es  $1,00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ .

### Ejemplo resuelto

Calcula la concentración de ion hidróxido de una disolución acuosa cuya concentración de ion hidrógeno a  $25^\circ \text{C}$  es de  $5,4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

$$K_w = [\text{H}^+(\text{ac})] \times [\text{OH}^-(\text{ac})]$$

$$1,00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = 5,4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times [\text{OH}^-(\text{ac})]$$

$$[\text{OH}^-(\text{ac})] = 1,9 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$$



## Resolución de problemas en los que aparecen pH, $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$

Existe una amplia variedad de problemas de equilibrio ácido-base que se pueden resolver mediante las relaciones entre el pH, la concentración de iones hidrógeno y la concentración de iones hidróxido, junto con la constante del producto iónico del agua.



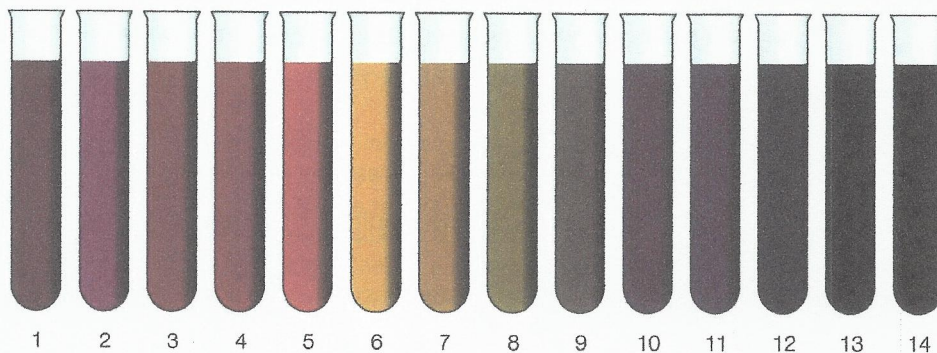
- 5 Calcula el pH de una disolución de  $\text{HCl(ac)}$  de  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ .
- 6 Calcula el pH de una disolución de  $\text{H}^+(\text{ac})$  de  $3,00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ .
- 7 Calcula el pH de una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$  de  $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ .
- 8 Calcula el pH de una disolución de  $\text{OH}^-(\text{ac})$  de  $2,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .
- 9 Calcula el pH de una disolución de  $\text{Ba(OH)}_2(\text{ac})$  de  $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ .
- 10 Una disolución acuosa de ácido clorhídrico contiene 3,646 g de cloruro de hidrógeno ( $\text{HCl}$ ) por cada  $250 \text{ cm}^3$  de disolución. Calcula la concentración de iones hidrógeno,  $\text{H}^+(\text{ac})$ .
- 11 Calcula el pH de una mezcla de  $25,00 \text{ cm}^3$  de  $\text{HCl}$  de  $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$  y  $15,0 \text{ cm}^3$  de  $\text{NaOH}$  de  $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$ .
- 12 Calcula la concentración de  $\text{H}^+$  y el pH de una disolución de  $\text{KOH(ac)}$  de  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .



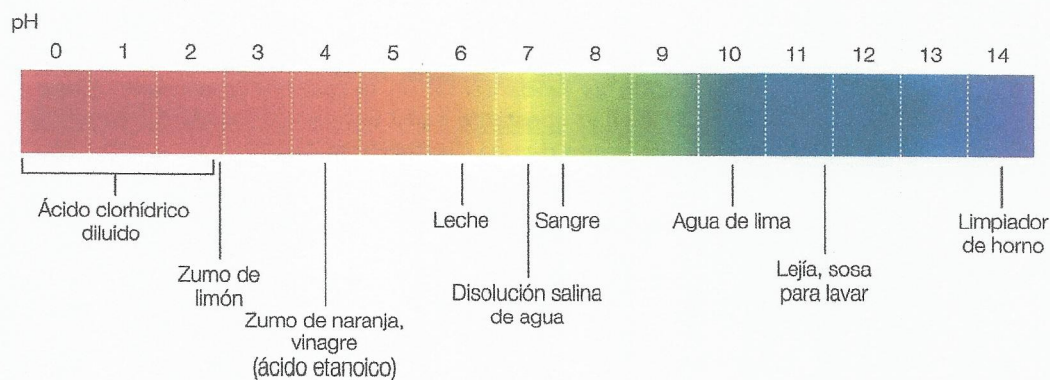
## Medida del pH con un medidor de pH y con un indicador universal

El pH de las disoluciones acuosas se puede medir empleando un indicador universal, ya sea en forma de disolución o en papel. Se trata de una mezcla de indicadores que presenta diferentes colores para disoluciones con diferentes pH. Los colores exactos corresponden por lo general a una secuencia «en arco iris» a medida que el pH aumenta (Figura 8.17).

■ **Figura 8.17**  
La escala de pH y los colores de un indicador universal

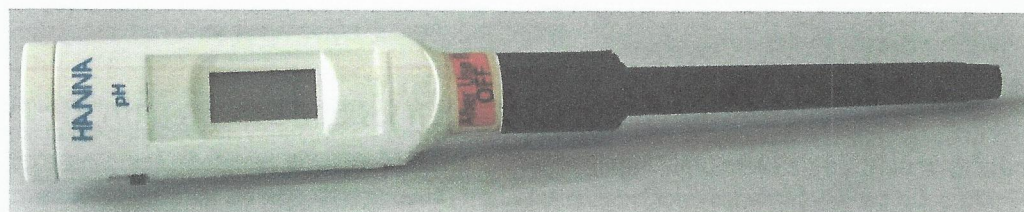


■ **Figura 8.18**  
El pH de algunas sustancias de uso corriente



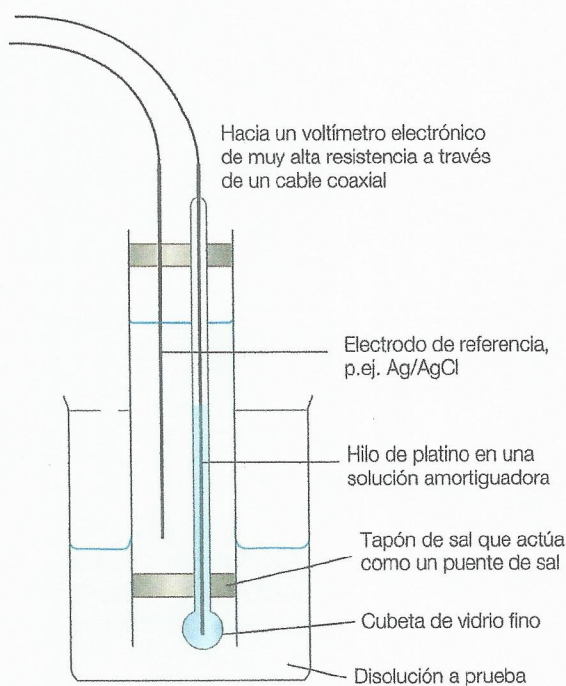
En la Figura 8.18 se muestra el pH de algunas sustancias de uso habitual en el laboratorio y sustancias que se emplean en el ámbito doméstico. El empleo de una sonda de pH y un medidor constituye un método más preciso para medir el pH (Figura 8.19).

■ **Figura 8.19**  
Sonda de pH





■ **Figura 8.20**  
Montaje del electrodo  
de un medidor de pH



La sonda de pH contiene una cubeta de vidrio muy fino llena de concentración conocida (y, por tanto, pH conocido). Cuando introducimos la sonda en una disolución acuosa, se establece una diferencia de potencial entre el ácido del interior de la cubeta y la disolución en el exterior de esta (Figura 8.20). A continuación, el medidor de pH convierte este voltaje en una lectura de pH. Con una sonda de pH y un medidor también se pueden seguir las valoraciones, que se pueden representar gráficamente para obtener las curvas de valoración (Capítulo 18), donde por lo general se añade gradualmente un ácido al álcali. Estas curvas se pueden emplear para determinar los valores en función de la fortaleza del ácido o la base débiles.

### Enlace con la teoría del conocimiento

*La química hace uso del lenguaje universal de las matemáticas como medio de comunicación. ¿Por qué es tan importante emplear un único lenguaje «científico»?*

El lenguaje matemático es el único lenguaje compartido por todos los seres humanos con independencia de su cultura, nacionalidad, religión o género. La constante de Avogadro es aproximadamente  $6,02 \times 10^{23}$  en cualquier país en el que nos encontremos. El desarrollo de un cálculo estequiométrico comporta los mismos procesos matemáticos y con el uso de este lenguaje universal todos obtendremos el mismo resultado. Muy pocas personas, si es que hay alguna, son capaces de leer y escribir en todas las lenguas del mundo, pero prácticamente todos nosotros tenemos la capacidad de «saber leer y escribir» en el lenguaje universal y compartido de las matemáticas. Esta alfabetización matemática se llama aritmética y es este lenguaje numérico compartido que nos conecta con los científicos a través de los continentes y del tiempo y que permite describir de forma universal todos los fenómenos científicos.

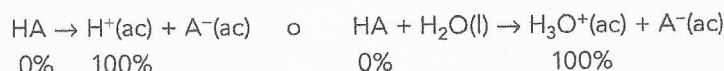
## 8.4 Ácidos y bases fuertes y débiles

*El pH depende de la concentración de la disolución. La fortaleza de los ácidos y las bases depende de hasta qué punto se pueden disociar en una disolución acuosa*

### ■ Ácidos fuertes y débiles

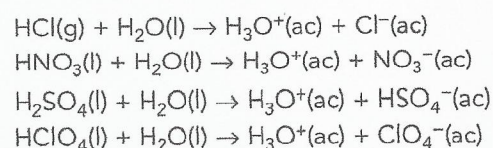
Los ácidos se acostumbran a clasificar en ácidos **fuertes** y ácidos **débiles**.

Cuando un ácido fuerte se disuelve, prácticamente todas las moléculas de ácido reaccionan con el agua para producir iones hidrógeno u oxonio. En general, para un ácido fuerte, HA:



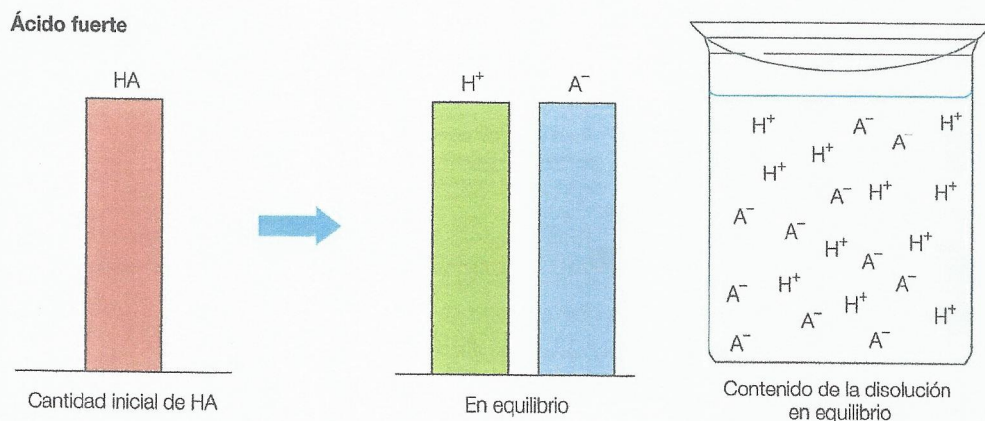
Este proceso se puede ilustrar gráficamente mediante un diagrama de barras (Figura 8.21).

Los cuatro ácidos fuertes más comunes son el clorhídrico, el nítrico(V), el sulfúrico(VI) y el clorhídrico(VII) (perclórico):



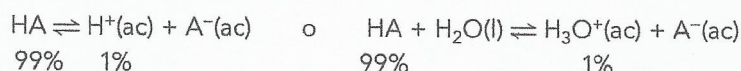


**Figura 8.21**  
Representación  
gráfica del  
comportamiento de  
un ácido fuerte en  
una disolución acuosa



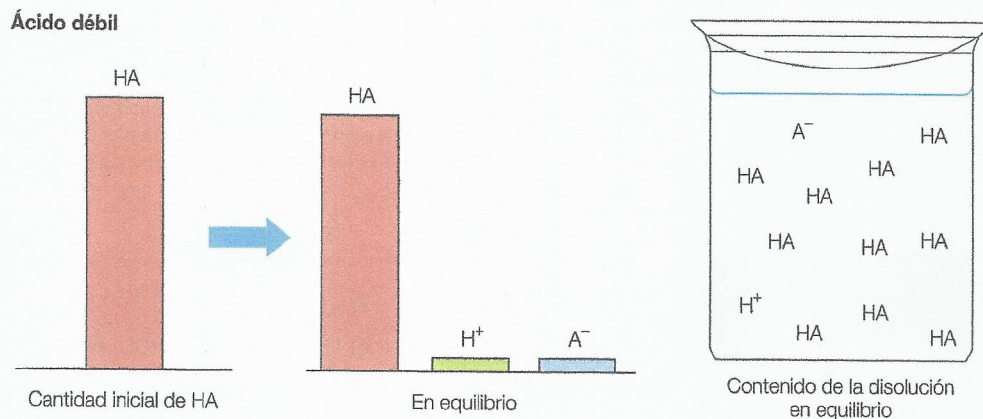
Los ácidos orgánicos monopróticos son por lo general débiles. Cuando un ácido débil se disuelve en agua, solo un pequeño porcentaje de sus moléculas (habitualmente 1%) reacciona con el agua para liberar iones hidrógeno u oxonio. Se establece un equilibrio y la mayoría de las moléculas de ácido no experimentan ionización o disociación. En otras palabras, el equilibrio está situado en el miembro izquierdo de la ecuación.

En general, para un ácido débil, HA:

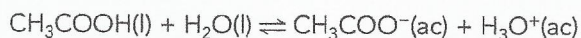


Este proceso se puede ilustrar gráficamente mediante un diagrama de barras (Figura 8.22).

**Figura 8.22**  
Representación  
gráfica del  
comportamiento de  
un ácido débil en una  
disolución acuosa



Algunos ejemplos de ácidos débiles comunes son el ácido etanoico y el dióxido de carbono acuoso o «ácido carbónico»;



y



El término ácido carbónico aparece entrecomillado porque el compuesto ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , en realidad no existe y no se puede aislar. Los intentos de aislarlo dan lugar a la formación de dióxido de carbono y agua.

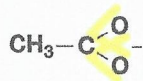


## En busca de tendencias y discrepancias: los patrones y las anomalías en las fortalezas relativas de los ácidos y las bases se pueden explicar a nivel molecular

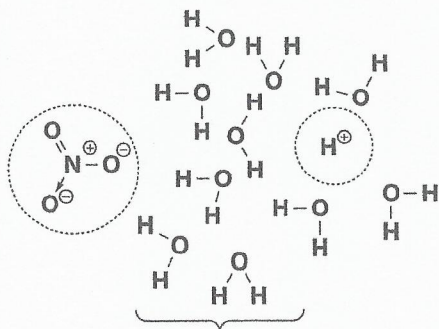
### Factores requeridos para la acidez

Hay cuatro requisitos principales que debe cumplir una sustancia química para comportarse como un ácido fuerte. El primer factor es que el ion formado durante la ionización o disociación debe ser estable desde el punto de vista energético. Para que esto ocurra, la carga del ion se debería poder «extender» y su energía se debería reducir, en lugar de estar concentrada en un solo lugar. Esto se conoce como resonancia o deslocalización (Capítulo 4).

Este fenómeno explica por qué compuestos orgánicos como el ácido etanoico son ácidos en agua. La carga negativa del ion etanoato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  se extiende sobre tres átomos, tal como se representa en la Figura 8.23.



■ **Figura 8.23**  
La deslocalización de la carga en el ion etanoato



Las moléculas de agua situadas entre los iones nitrato e hidrógeno actúan como una capa de aislante eléctrico que mantiene a los iones separados

■ **Figura 8.24** El agua es un disolvente con una permitividad relativa elevada

El segundo factor es que, una vez se ha formado el ion, no debería volverse a incorporar fácilmente a la molécula de la que proviene y que se ha ionizado o disociado. La mejor manera de asegurarnos de que esto no ocurra es rodeando al ion con una capa de moléculas «aislantes» que impidan que los iones interactúen. La eficacia del poder aislante de un líquido es su permitividad relativa (también denominada constante dieléctrica): cuanto mayor es la permitividad relativa, mayor es la capacidad aislante. Y resulta que el agua tiene un valor muy elevado de permitividad relativa (Figura 8.24) que es responsable, en parte, de la fortaleza de los ácidos minerales fuertes, como el nítrico y el sulfúrico, en disolución acuosa.

El tercer factor es que la naturaleza química de la molécula o ion original debería favorecer la pérdida de un protón ( $\text{H}^+$ ). Por ejemplo, el ion complejo hexaacuohierro(III),  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (ac), se produce cuando se disuelven en agua muchos compuestos de hierro(III) y es su presencia la que hace que las disoluciones de sales de hierro(III) sean ligeramente ácidas (Figura 8.25).

La carga sobre el ion hierro(III) central es tan grande y está tan extendida sobre un pequeño volumen de espacio, que polariza las moléculas de agua que están unidas a él, lo que debilita los enlaces covalentes polares entre los átomos de hidrógeno y de oxígeno, de manera que uno de los protones puede ser donado a una molécula de agua vecina (disolvente).

El factor final es que el enlace con el átomo de hidrógeno ácido no debería ser demasiado fuerte, sino que debería tener una energía de disociación relativamente baja.

### Factores que controlan la fortaleza de los ácidos inorgánicos

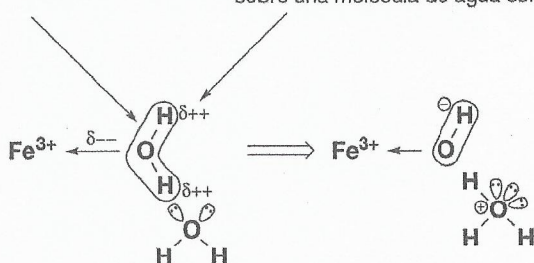
#### Electronegatividad

Cuando el resto de factores se mantienen constantes, los ácidos son más fuertes a medida que el enlace  $\text{X}-\text{H}$  se hace más polar. Los hidruros no metálicos del segundo periodo, por ejemplo, se hacen más ácidos a medida que aumenta la diferencia de electronegatividad entre los átomos  $\text{X}$  y  $\text{H}$ . El fluoruro de hidrógeno es el más fuerte de estos cuatro ácidos y el metano es uno de los ácidos de Brønsted-Lowry más débiles conocidos (Tabla 8.6).

Cuando estos compuestos actúan como ácidos en disolución acuosa, se rompe un enlace  $\text{H}-\text{X}$  para formar iones  $\text{H}^+$ (ac) y  $\text{X}^-$ (ac). Cuanto más polar es el enlace, más fácil es la formación de estos iones. Por tanto, cuanto mayor es la polaridad del enlace, más fuerte es el ácido (a temperatura constante).

La carga  $3+$  polariza una molécula de agua enlazada activamente al ion  $\text{Fe}^{3+}$

Una carga positiva aún mayor que sobre una molécula de agua sola



■ **Figura 8.25** Explicación de la acidez de una disolución de sal de hierro(III)

■ **Tabla 8.6**  
Efecto de la electronegatividad sobre la acidez de los hidruros no metálicos del periodo 2

	Aumento de la acidez	Aumento de la diferencia de electronegatividad
HF	↑	↑
H <sub>2</sub> O		
NH <sub>3</sub>		
CH <sub>4</sub>		



## El tamaño del átomo X



Cabría esperar que HF, HCl, HBr y HI fueran los ácidos más débiles cuando descendemos por el grupo 17 porque el enlace H-X se hace menos polar (Capítulo 4). Sin embargo, experimentalmente encontramos la tendencia opuesta: los ácidos en realidad se fortalecen a medida que descendemos en el grupo.

El motivo de ello es que el tamaño del átomo X influye sobre la acidez del enlace H-X. Los ácidos se fortalecen a medida que el enlace H-X se debilita y los enlaces generalmente se debilitan a medida que los átomos aumentan de tamaño.

Los datos de  $K_a$  para HF, HCl, HBr y HI reflejan el hecho de que la energía del enlace H-X disminuye a medida que el átomo X aumenta de tamaño (Tabla 8.7).

■ Tabla 8.7

Efecto del tamaño del átomo halógeno sobre la acidez de los hidruros del grupo 17

	Aumento de la acidez	Disminución de la energía de enlace
HF		
HCl		
HBr		
HI		

## La carga sobre el ácido o la base

La carga sobre una molécula o un ion puede influir en su capacidad para actuar como ácido o como base. Esto se puede ver claramente cuando se comparan los pH de una disolución de 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> con el de los iones H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>:

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	pH = 1,5
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	pH = 4,4
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH = 9,3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	pH = 12,0

Los compuestos se hacen menos ácidos y más básicos a medida que aumenta la carga negativa:

Acidez: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> > HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Basicidad: H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> < HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

## El estado de oxidación del átomo central

Cuando comparamos oxácidos del mismo elemento, como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> o el HNO<sub>3</sub> y el HNO<sub>2</sub> no hay diferencia en la polaridad, el tamaño o la carga, aunque sí hay una diferencia significativa en la fortaleza de estos ácidos. Consideremos los siguientes datos de  $K_a$ , por ejemplo:

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$K_a = 1,0 \times 10^3$	HNO <sub>3</sub>	$K_a = 28$
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$K_a = 1,7 \times 10^{-2}$	HNO <sub>2</sub>	$K_a = 5,1 \times 10^{-4}$

La acidez de estos oxácidos aumenta de forma significativa a medida que el estado de oxidación (Capítulo 9) del átomo central se hace mayor. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es un ácido mucho más fuerte que el H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> y el HNO<sub>3</sub> es un ácido mucho más fuerte que el HNO<sub>2</sub>. Esta tendencia es más fácil de observar en los cuatro oxácidos del cloro (Tabla 8.8).

■ Tabla 8.8

Efecto del estado de oxidación del átomo central sobre la acidez de los oxácidos

Oxácidos	$K_a$	Número de oxidación del cloro
HOCl	$2,9 \times 10^{-8}$	+1
HOClO	$1,1 \times 10^{-2}$	+3
HOClO <sub>2</sub>	$5,0 \times 10^2$	+5
HOClO <sub>3</sub>	$1,0 \times 10^3$	+7

Podemos buscar el origen de este factor de diferencia de 10<sup>11</sup> en los valores de  $K_a$  del ácido clórico(I) (HOCl) y el ácido clórico(VII) (HOClO<sub>3</sub>) y nos remontamos al hecho de que hay un único valor de la electronegatividad de un elemento, aunque la tendencia que presenta un átomo a la atracción de electrones aumenta a medida que lo hace el número de oxidación.



Cuando el número de oxidación del átomo de cloro aumenta, el átomo se hace más electronegativo y tiende a alejar a los electrones de los átomos de oxígeno que rodean al cloro, lo que provoca que los átomos de oxígeno sean a su vez más electronegativos. Como resultado, el enlace O–H se vuelve más polar y el compuesto se vuelve más ácido.

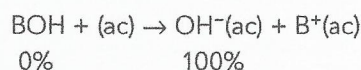
## ■ Bases fuertes y débiles

Además de ácidos fuertes y débiles también hay bases fuertes y débiles. Una **base fuerte** experimenta una ionización o disociación casi del 100% cuando se encuentra en una disolución acuosa diluida. Las bases fuertes incluyen los hidróxidos metálicos del grupo 1 y el hidróxido de bario, y tienen valores del pH y de la conductividad elevados (Tabla 8.9).

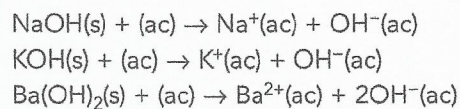
■ **Tabla 8.9**  
Comparación entre  
una base fuerte y una  
débil con la misma  
concentración

	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH(ac)	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NH <sub>3</sub> (ac)
[OH <sup>-</sup> (ac)]	0,1 mol dm <sup>-3</sup>	≈ 0,0013 mol dm <sup>-3</sup>
pH	13	11–12
Conductividad eléctrica	alta	baja

En general, para una base iónica fuerte, BOH:



Las tres bases más corrientes son el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio y el hidróxido de bario:

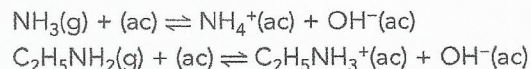


Todas las bases son débiles excepto los hidróxidos de los grupos 1 y 2. Las **bases débiles** están compuestas por moléculas que reaccionan con las moléculas de agua para liberar iones hidrógeno. En general, para una base molecular débil, BOH:



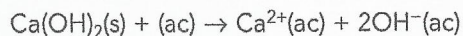
Se establece un equilibrio en el que la mayoría de las moléculas de la base no experimentan ionización o disociación. En otras palabras, el equilibrio está situado en el miembro izquierdo de la ecuación. Las bases débiles tienen valores bajos del pH y de la conductividad (Tabla 8.9).

Como ejemplos de bases débiles tenemos la cafeína, las bases de los ácidos nucleicos, el amoníaco acuoso y la etilamina:



A pesar de que el equilibrio se encuentra desplazado hacia la izquierda, la concentración de iones hidróxido en el amoníaco acuoso diluido (y en la etilamina acuosa diluida) es suficiente para precipitar muchos hidróxidos de metales de transición de disoluciones acuosas de la sal metálica.

El hidróxido de calcio es una base fuerte, pero es muy diluida porque solo es parcialmente soluble en agua.



## ■ Propiedades de los ácidos fuertes y débiles

Los ácidos fuertes y débiles (véase la Tabla 8.10) de la *misma concentración*, como el ácido clorhídrico y el etanoico, se pueden distinguir fácilmente:

- Un ácido débil tiene una menor concentración de iones hidrógeno y, por tanto, un pH más elevado que un ácido fuerte de la misma concentración. Esto se puede determinar empleando papel indicador universal de rango estrecho o, preferiblemente, una sonda de pH y un medidor.



- Un ácido débil es mucho peor conductor eléctrico que un ácido fuerte con la misma concentración, porque su concentración de iones hidrógeno es menor.
- Los ácidos débiles reaccionan más lentamente con los metales reactivos, los óxidos metálicos, los carbonatos metálicos y los hidrogenocarbonatos metálicos que los ácidos fuertes con la misma concentración. Nuevamente, el motivo es la menor concentración de iones hidrógeno de los ácidos débiles, ya que son estos iones hidrógeno los responsables de las propiedades químicas características de los ácidos.
- Los ácidos fuertes y los débiles también se pueden distinguir midiendo y comparando sus entalpías de neutralización (Capítulo 5).

■ Tabla 8.10

Comparación entre un ácido fuerte y uno débil con la misma concentración

	0,1 mol dm <sup>-3</sup> HCl(ac)	0,1 mol dm <sup>-3</sup> CH <sub>3</sub> COOH(ac)
[H <sup>+</sup> (ac)]	0,1 mol dm <sup>-3</sup>	≈ 0,0013 mol dm <sup>-3</sup>
pH	1,00	2,87
Conductividad eléctrica	alta	baja
Velocidad de reacción relativa con el magnesio	rápida	lenta
Velocidad de reacción relativa con el carbonato de calcio	rápida	lenta

Es importante que no confundamos los términos fuerte y débil con diluido y concentrado (Capítulo 1). El término concentrado (aplicado a ácidos) significa que se ha disuelto una cantidad relativamente grande de ácido puro (débil o fuerte) en un volumen de agua relativamente pequeño. Por tanto, una disolución de 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de ácido clorhídrico se puede describir como una disolución diluida de un ácido fuerte, y una disolución de 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de ácido etanoico se puede describir como una disolución diluida de un ácido débil. Una disolución concentrada de un ácido débil como el etanoico podría contener una mayor concentración de iones hidrógeno que una disolución muy diluida de un ácido fuerte, como el clorhídrico. La fortaleza de un ácido no cambia cuando el ácido se diluye (a temperatura constante).

Los términos ácido fuerte y ácido débil no son completamente satisfactorios porque son descripciones cualitativas. Los términos fuerte y débil no son absolutos y algunos ácidos, como el ácido fosfórico(V), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(ac), se describen como moderadamente fuertes. En el Capítulo 18 estudiaremos una medida cuantitativa de la fortaleza de un ácido que no varía con la dilución y que se llama constante de disociación de un ácido.

#### Naturaleza de la ciencia

#### Mejora de la instrumentación: actualmente se pueden medir las fortalezas relativas de los ácidos y de las bases

La medición práctica de la acidez, que tiene una larga historia y forma parte de los cimientos de la química analítica, se ha ido desarrollando a medida que lo han hecho las teorías sobre la acidez. El concepto de pH es quizá el más importante y, aunque no es en sí una medida de la fortaleza de un ácido, las medidas de los valores del pH de disoluciones ácidas con la misma concentración permiten comparar las fortalezas relativas de los ácidos.

En 1889 el químico alemán Nernst estableció las bases teóricas para el uso del potencial de un electrodo para medir la concentración de un ion en una disolución. Estas bases llevaron en 1900 a Sørensen a desarrollar la escala de pH y un primer medidor de pH basado en un electrodo de hidrógeno en combinación con un electrodo de referencia de calomelanos. En esa época, el pH se medía empleando concentraciones conocidas de tintes indicadores coloreados que perdían el color o lo cambiaban cuando se les añadía el número adecuado de gotas de disolución, lo que permitió la creación de medidas normalizadas. Para determinar el pH también se empleaba el papel de tornasol y otras tiras indicadoras, de manera que los colores se comparaban con los de un gráfico.

Sin embargo, la medición del pH sufrió una revolución con el desarrollo en 1934 del medidor de pH por parte de Arnold Beckman. En un principio se desarrolló para satisfacer las demandas de los cultivadores de cítricos de California, que querían un método para monitorizar la acidez de la fruta durante la producción de pectina y de ácido cítrico. El empleo de dióxido de azufre hizo que los métodos habituales de comprobación fueran poco convenientes.

Debemos recordar que no se puede llevar a cabo una comparación absoluta de la fortaleza de los ácidos. Las fortalezas relativas de los ácidos en disolución acuosa varían con la dilución y con la temperatura. Por ejemplo, el ácido clorhídrico con una concentración de 0,1 mol dm<sup>-3</sup> y a temperatura ambiente está casi completamente ionizado o disociado, mientras que el ácido etanoico en



las mismas condiciones está ionizado en un 1,4% aproximadamente. Sin embargo, el ácido clorhídrico con una concentración de  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  está todavía casi completamente ionizado, mientras que el ácido etanoico lo está en un 14% (ya que se ha vuelto más fuerte pero más diluido).

Otro método para comparar las fortalezas de ácidos débiles es mediante la observación de la entalpía normal de neutralización (Capítulo 5). Llamemos A y B a los dos ácidos cuyas fortalezas queremos comparar. Medimos la entalpía de neutralización de 1 mol de iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) del ácido A con una dilución determinada por 1 mol de iones hidróxido de una disolución de hidróxido de sodio en la dilución adecuada. Al valor de la entalpía anterior lo llamaremos  $x \text{ (J)}$  y al correspondiente al ácido B lo llamaremos  $y \text{ (J)}$ . A continuación medimos el calor desprendido cuando mezclamos A y B en la misma disolución, de modo que cada uno aporta 1 mol de iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), con la suficiente disolución de hidróxido sódico para proporcionar 1 mol de iones hidróxido y llamamos a este calor  $z \text{ (J)}$ . En este experimento podemos considerar que los ácidos compiten por la base. Si el ácido A neutraliza  $n$  moles de iones hidróxido y el ácido B neutraliza  $(1 - n)$  moles, se puede establecer la relación siguiente:

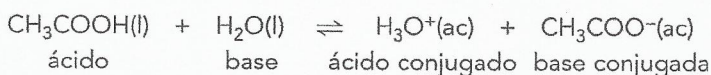
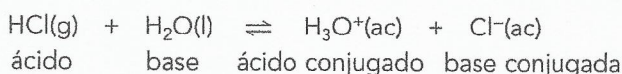
$$nx + (1 - n)y = z$$

A partir de de la relación anterior podemos calcular  $n$  y entonces:

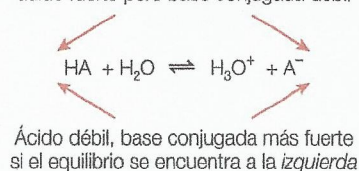
$$\frac{\text{fortaleza de A}}{\text{fortaleza de B}} = \frac{n}{(1 - n)}$$

## ■ Los ácidos y sus conjugados

Es importante remarcar que en las ecuaciones siguientes para el ácido clorhídrico y el ácido etanoico, la *competición* por un protón,  $\text{H}^+$ , se establece entre la base y su base conjugada



Si el equilibrio se encuentra a la *derecha*, ácido fuerte pero base conjugada débil



■ **Figura 8.26** Relación entre un ácido y su base conjugada

En el caso del ácido clorhídrico, la molécula de agua es una base mucho más fuerte que el ion cloruro. En otras palabras, la molécula de agua tiene una tendencia a aceptar un protón,  $\text{H}^+(\text{ac})$ , mucho mayor que la del ion cloruro. En consecuencia, la posición de equilibrio se encontrará a la derecha y prácticamente todas las moléculas de cloruro de hidrógeno estarán ionizadas o disociadas. En general, en disoluciones acuosas los *ácidos fuertes* producen *bases conjugadas relativamente débiles* (Capítulo 18).

En el caso del ácido etanoico, el ion etanoato es una base mucho más fuerte que la molécula de agua. En otras palabras, el ion etanoato tiene una tendencia a aceptar un protón,  $\text{H}^+(\text{ac})$ , mucho mayor que la de la molécula de agua. En general, en disoluciones acuosas los *ácidos débiles* producen *bases conjugadas relativamente fuertes* (Figura 8.26).

Análogamente, en disoluciones acuosas las *bases fuertes* producen *ácidos conjugados débiles* y las *bases débiles* producen *ácidos conjugados fuertes* (Tabla 8.11). Las fortalezas de los ácidos, las bases y sus conjugados respectivos se pueden medir y expresar en términos de  $K_a$  o  $\text{p}K_a$  (Capítulo 18).

■ **Tabla 8.11**

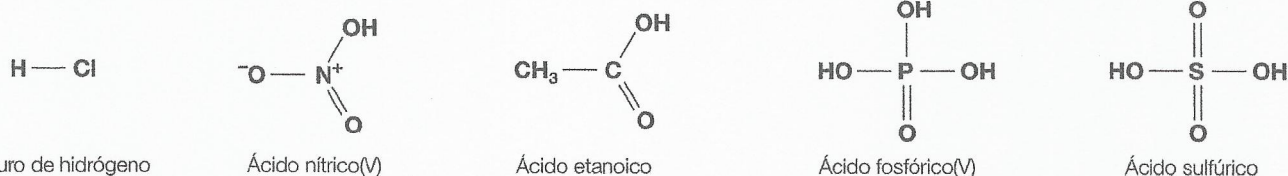
Algunos ácidos y bases conjugadas corrientes enumerados en orden de fortaleza

Ácido	Fortaleza	Base	Fortaleza
$\text{H}_2\text{SO}_4$	muy fuerte	$\text{HSO}_4^-$	muy débil
HCl		$\text{Cl}^-$	
$\text{HNO}_3$	bastante fuerte	$\text{NO}_3^-$	débil
$\text{H}_3\text{O}^+$		$\text{H}_2\text{O}$	
$\text{HSO}_4^-$		$\text{SO}_4^{2-}$	
$\text{CH}_3\text{COOH}$	débil	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	menos débil
$\text{H}_2\text{CO}_3$		$\text{HCO}_3^-$	
$\text{NH}_4^+$		$\text{NH}_3$	
$\text{HCO}_3^-$	muy débil	$\text{CO}_3^{2-}$	bastante fuerte
$\text{H}_2\text{O}$		$\text{OH}^-$	

Los ácidos (Figura 8.27) que tienen un único protón para donar se denominan **monopróticos**. Los ejemplos más frecuentes son los ácidos clorhídrico,  $\text{HCl}(\text{ac})$ , nítrico(V),  $\text{HNO}_3(\text{ac})$ , nitroso,  $\text{HNO}_2(\text{ac})$ , y etanoico,  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac})$ . Los ácidos que tienen dos protones para donar se denominan **dipróticos**. Los ejemplos más frecuentes son el «ácido carbónico»,  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$ , el ácido



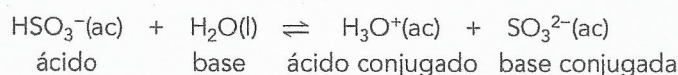
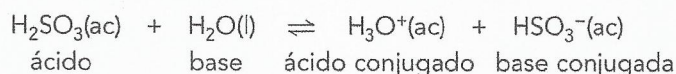
sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$  y el ácido sulfuroso,  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac})$ . El único ácido triprótico frecuente es el ácido fosfórico(V),  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$ .



■ **Figura 8.27** Fórmulas estructurales de las moléculas que forman los ácidos clorhídrico, nítrico(V), etanoico, fosfórico(V) y sulfúrico en disolución acuosa

Para que una sustancia sea un ácido, el hidrógeno por lo general tiene que estar unido al oxígeno o a un halógeno, lo que explica la monopróticidad del ácido etanoico: solo el átomo de hidrógeno unido al átomo de oxígeno es ácido y reemplazable por un ion metálico. Los otros tres átomos de hidrógeno del ácido etanoico están unidos a un átomo de carbono y por tanto no son ácidos.

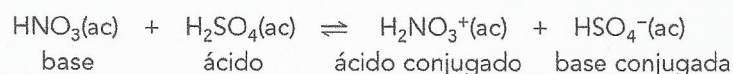
Debemos tener cuidado cuando utilizamos el término «conjugado» al referirnos a ácidos dipróticos o tripróticos. Por ejemplo, consideremos la ionización o disociación del ácido débil, ácido sulfuroso (ácido sulfúrico(IV)),  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac})$ :



Según la primera ecuación, el ion hidrogenosulfito,  $\text{HSO}_3^-(\text{ac})$ , es la *base conjugada* del ácido sulfuroso, pero según la segunda ecuación, es el *ácido conjugado* del ion sulfito,  $\text{SO}_3^{2-}(\text{ac})$ . Las dos ecuaciones ilustran el hecho de que el término «conjugado» es relativo y solo vincula un par concreto de ácidos y bases. El ion hidrogenosulfito, como la molécula de agua, es otro ejemplo de especie anfiprótica.

Los términos «ácido» y «base» son también términos *relativos*. Si dos ácidos concentrados reaccionan entre sí, el ácido más débil se verá «forzado» a actuar como base. Por ejemplo, cuando reaccionan los ácidos concentrados nítrico y sulfúrico en una proporción molar 1 : 2, se forma una mezcla denominada mezcla nitrante, que contiene un catión conocido como ion nitronio,  $\text{NO}_2^+$ . Este catión está relacionado con la nitración de compuestos orgánicos.

El primer equilibrio que se establece en la mezcla nitrante se muestra a continuación:



#### Naturaleza de la ciencia

#### Pruebas experimentales de que los ácidos débiles son sistemas en equilibrio

A menudo resulta útil calcular la cantidad de ácido débil (o base débil) que se ha disociado una vez se ha alcanzado el equilibrio en una disolución acuosa.

$$\text{porcentaje de disociación} = \frac{\text{concentración de ácido o base débil disociada (mol dm}^{-3}\text{)}}{\text{concentración inicial de ácido o base débil (mol dm}^{-3}\text{)}} \times 100$$

#### Ejemplo resuelto

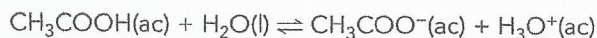
Una disolución acuosa de 1,00 mol dm<sup>-3</sup> de ácido fluorhídrico, HF(ac), tiene una concentración de iones hidrógeno de 2,7 × 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>. Calcula el porcentaje de disociación.

$$\text{Porcentaje de disociación} = \frac{2,7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}{1,00 \text{ mol dm}^{-3}} \times 100 = 2,7\%$$



El porcentaje de disociación de un ácido débil o una base débil aumenta con la dilución y este comportamiento se puede explicar en términos del principio de Le Châtelier (Capítulo 7).

Por ejemplo, consideremos la disociación del ácido etanoico en agua:

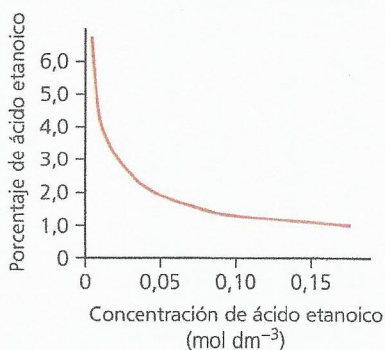


Un argumento simple (pero *incorrecto*) es decir que la adición de agua aumenta su «concentración» y que el equilibrio se restaura mediante un desplazamiento hacia la derecha. Este argumento, aunque predice correctamente la respuesta del sistema, es inválido porque la «concentración» de agua en una disolución diluida de ácido etanoico permanece, de hecho, constante.

El argumento correcto es el siguiente. La adición de agua hace disminuir las concentraciones de moléculas de ácido etanoico, iones etanoato e iones hidrógeno. Dos de estas especies se encuentran en el miembro derecho de la ecuación y solo una se encuentra en el izquierdo: un desplazamiento hacia la derecha es más eficaz a la hora de restaurar las concentraciones originales de moléculas e iones que un desplazamiento hacia la izquierda. La disminución de la concentración reduce la velocidad de la reacción inversa en mayor grado que la de la reacción directa.

El ácido etanoico es un ácido débil en equilibrio con sus iones; por tanto, la concentración de  $\text{H}^+(\text{ac})$  no es directamente proporcional a la concentración del ácido débil. Por ejemplo, duplicar la concentración de un ácido débil no duplica la concentración de  $\text{H}^+(\text{ac})$ . En la Figura 8.28 se muestra el efecto sobre el porcentaje de ionización en la disolución de ácido etanoico.

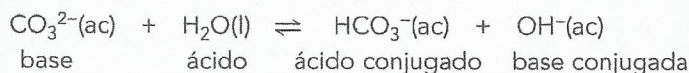
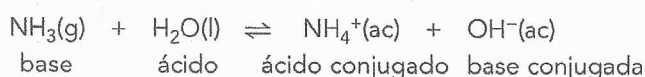
Esta situación es consistente con el principio de Le Châtelier. El equilibrio es  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$ . Si el porcentaje de ionización permaneciera constante cuando aumentara la concentración de ácido etanoico, las concentraciones de las tres especies aumentarían con la misma velocidad. Sin embargo, como hay dos productos y un solo reactivo, la concentración total de productos aumentaría más rápido que la de reactivos. Para compensar este efecto, el porcentaje de ionización disminuye cuando la concentración de ácido aumenta.



■ **Figura 8.28** Efecto de la concentración sobre el porcentaje de ionización en una disolución de ácido etanoico

## ■ Las bases y sus conjugadas

Es importante remarcar que en las ecuaciones que aparecen a continuación para las bases débiles ion amoníaco e ion carbonato, la *competición* por un protón,  $\text{H}^+$ , se produce entre la base y su conjugada:



En el caso de la disolución de amoníaco, el ion hidróxido es una base mucho más fuerte que la molécula de amoníaco. En otras palabras, el ion hidróxido tiene una tendencia a aceptar un protón,  $\text{H}^+(\text{ac})$ , mucho mayor que la del amoníaco. En consecuencia, la posición de equilibrio está a la izquierda y se ionizarán o disociarán muy pocas moléculas de amoníaco. En general, las *bases débiles* producen *bases conjugadas relativamente fuertes* en disoluciones acuosas (Capítulo 18).

En el caso del segundo equilibrio, el ion carbonato es una base más fuerte que la molécula de amoníaco (aunque ambas se clasifican como débiles). En otras palabras, el ion carbonato tiene una tendencia a aceptar un protón, ( $\text{H}^+$ ), mucho mayor que la de la molécula de amoníaco. En general, en disoluciones acuosas las *bases fuertes* producen *bases conjugadas relativamente débiles*.



### Enlace con la teoría del conocimiento

*La fortaleza de un ácido se puede determinar mediante el empleo de sondas de pH o de conductividad. ¿De qué modo las tecnologías, que extienden nuestros sentidos, cambian o refuerzan nuestra visión del mundo?*

Las sensaciones hacen referencia a la información que adquirimos a través de nuestros cinco sentidos (vista, oído, olor, gusto y tacto) y, aunque tienen muchas limitaciones, son una «ventana al mundo» porque adquirimos mucho conocimiento empírico a través de ellos. Las tecnologías que han inventado los seres humanos desempeñan un papel importante porque les permiten obtener conocimiento empírico más allá del alcance de sus cinco sentidos. Sin embargo, la percepción sensorial es muy poco fiable: percibimos que el mundo es duro y sólido, pero la ciencia nos dice que está prácticamente vacío porque los átomos son principalmente espacio vacío. El sentido común nos da un conocimiento sobre el mundo pero la mecánica cuántica nos da un conocimiento totalmente distinto e inicialmente incompatible. Podemos descubrir cosas sobre los ácidos y las bases mediante su gusto agrio (¡arriesgado!) o mediante indicadores, pero las sondas de pH y de conductividad son mucho más precisas.

## 8.5 Lluvia ácida

*El aumento cada vez mayor de la industrialización ha llevado a un aumento de la producción de óxidos de nitrógeno y de azufre, lo que ha originado la lluvia ácida, dañina para el medio ambiente. Estos problemas se pueden reducir a través de la colaboración con las organizaciones nacionales e intergubernamentales*

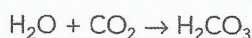
### ■ Lluvia ácida

La palabra **polución** hace referencia a los cambios que se producen en el equilibrio de los sistemas biológicos y no biológicos como resultado de la actividad humana. Fíjate en que muchos de los llamados **contaminantes** son sustancias que se producen de manera natural, como el ozono o los óxidos de azufre y nitrógeno. Sin embargo, la actividad humana ha llevado a un aumento de la concentración de estas sustancias que afecta al delicado equilibrio de los ciclos naturales.

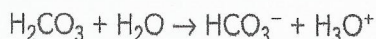
Los contaminantes primarios son emitidos directamente desde las fuentes y permanecen invariables una vez entran en el medio ambiente. Algunos ejemplos de estos contaminantes son la materia granulosa y los gases inorgánicos, como el dióxido de azufre. Los contaminantes secundarios, por ejemplo el ácido sulfuroso, se forman en la atmósfera mediante reacciones químicas entre contaminantes primarios y gases que normalmente están presentes en el aire.

El dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) es un importante contaminante primario. Se trata de un gas tóxico de olor acre que daña el aparato respiratorio y que puede producir ataques de asma. Es altamente soluble en agua y contribuye a la formación de lluvia ácida.

El agua de lluvia natural es ácida, con un pH de 5,6 aproximadamente. Esta acidez tiene su origen en la reacción del dióxido de carbono y el agua que tiene lugar en la atmósfera. Al dióxido de carbono disuelto en agua se le denomina a veces ácido carbónico, pero solo existe un porcentaje muy pequeño de ácido carbónico molecular,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , en disolución:



Las moléculas de ácido carbónico se disocian inmediatamente en agua para formar iones hidrogenocarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , e iones oxonio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



A la acidez del agua de lluvia natural pueden contribuir también pequeñas cantidades de dióxido de azufre natural y óxidos de nitrógeno formados en la actividad volcánica o en los relámpagos. El agua de lluvia con un pH de 5,6 o superior no tiene efectos dañinos sobre el medio ambiente.

El agua de lluvia de las zonas con polución puede tener valores del pH entre 5 y 2. El principal ácido presente en la lluvia ácida es el ácido sulfuroso (ácido sulfúrico(IV)) ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) y sus principales fuentes son los coches y las centrales térmicas alimentadas con carbón. El carbón se emplea frecuentemente en las centrales térmicas para la generación de electricidad. El petróleo crudo también contiene azufre, pero el proceso de refinado hace que el azufre se concentre en las fracciones más pesadas, que se emplean mayoritariamente en las centrales térmicas alimentadas con petróleo (Figura 8.29).

La lluvia ácida no es la responsable de toda la acidez que cae a la Tierra en forma de sustancias contaminantes. Cerca de la mitad de la acidez de la atmósfera se deposita en forma de partículas y gases, un proceso que se denomina deposición seca. La combinación de la lluvia ácida (deposición húmeda) más la deposición seca se denomina deposición ácida.



■ **Figura 8.29**  
Una central térmica  
alimentada con  
petróleo



### Enlace con la teoría del conocimiento

*Toda la lluvia es ácida pero no toda la lluvia es «lluvia ácida». Los términos científicos tienen una definición precisa. El vocabulario científico, ¿comunica simplemente nuestro conocimiento de una forma neutra, o puede tener una terminología con valor añadido?*

La lluvia pura y no contaminada es ácida debido a la presencia de dióxido de carbono disuelto, que está en equilibrio con los iones hidrógeno e hidrogenocarbonato. La «lluvia ácida» es más ácida (menor pH) que el ácido carbónico debido a la presencia de ácidos sulfuroso y sulfúrico, que son ácidos más fuertes que el carbónico.

El lenguaje es una «herramienta» esencial para los científicos y durante muchos años se vio como un «sirviente leal» que no nos decepcionaría, pero aun así esconde muchas trampas. El lenguaje científico tiene la intención de ser coherente: expresa los pensamientos de los científicos, los conecta con el mundo físico y los ayuda a determinar los hechos empíricos. Pero también evoca respuestas emocionales.

El significado de una palabra abarca dos grandes áreas. La denotación es el significado de la palabra que aparece en el «diccionario», mientras que la connotación es el armónico emocional que amplifica la denotación. Las palabras científicas se definen con el objetivo de eliminar las connotaciones de los términos científicos en un intento de hacerlos neutros y liberarlos de las emociones.

Cuando no hay ambigüedad entre el signo y la referencia, los lingüistas dirían que el uno denota a la otra. Cuando la hay, cuando el signo sugiere otras asociaciones, los lingüistas dirían que el signo connota a estas asociaciones.

El lenguaje científico está institucionalizado en el interior de una comunidad y está gobernado por las reglas de los que utilizan las palabras. Sin embargo, personas que están fuera de la comunidad científica pueden tomar las palabras científicas y redefinir su denotación o cambiar su connotación. Cuando en un artículo de un periódico aparece el término «lluvia ácida», puede evocar la imagen de una lluvia que corroe los edificios hasta convertirlos en un montón de polvo y que disuelve las plantas.

También debemos remarcar que el lenguaje se encuentra en un proceso continuo de cambio y que los significados de muchas palabras se han modificado a lo largo del tiempo. Por ejemplo, en la época de Shakespeare, «villano» significaba siervo.

Algunos filósofos han argumentado que el lenguaje y el pensamiento se desarrollaron juntos y son complementarios. El lenguaje, incluyendo el científico, está orientado hacia el modo de pensamiento imperante en una determinada comunidad científica, pero también limita el desarrollo de nuevos modos de pensamiento científico diferentes que podrían entrar en conflicto con los antiguos paradigmas. Muchos filósofos creen que no hay manera de evitar las restricciones que provoca el lenguaje sobre nuestro pensamiento porque no podemos pensar sin lenguaje.

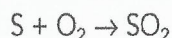
En la Neolengua de la novela de George Orwell 1984 se cambiaba, e incluso se invertía el significado de algunas palabras. ¿Es esto posible o hay algún «vínculo esencial» entre las palabras y sus significados? Muchos filósofos estarían de acuerdo en que no lo hay, pero en la práctica es muy difícil romper el vínculo existente entre una palabra y el significado que la sociedad o la comunidad científica esperan que tenga. Este vínculo también hace estragos en el proceso de comunicación científica.

La ambigüedad y el desconcierto que hay en la ciencia o en las relaciones entre la ciencia y el mundo no científico del público tiene su origen en errores en la elección de los términos o en el cambio o el deterioro semántico.

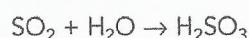
*«¿Qué hay en un nombre? Eso que llamamos rosa tendría la misma fragancia con cualquier otro nombre». Shakespeare, Romeo y Julieta.*

### ■ Formación de la lluvia ácida

El azufre (del carbón o del fueloil) se oxida durante el proceso de combustión que tiene lugar en la central térmica:



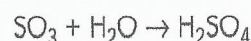
El dióxido de azufre se disuelve y reacciona con el agua para producir ácido sulfuroso (ácido sulfúrico(IV)),  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :



El dióxido de azufre también experimenta una oxidación fotoquímica en la atmósfera. Este proceso tiene lugar en el interior de las gotas de agua en las que se disuelve y está catalizado por material formado por partículas, como el hollín y las partículas metálicas finas:



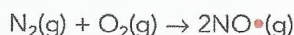
El trióxido de azufre se disuelve y reacciona con el agua para producir ácido sulfúrico:



A temperatura elevada, el nitrógeno y el oxígeno pueden reaccionar entre sí para formar óxidos de nitrógeno. Esto puede ocurrir durante una tormenta eléctrica y en los motores de los vehículos.



El contaminante primario producido en los motores de los vehículos es el monóxido de nitrógeno:

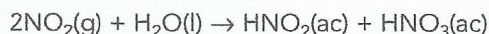


El monóxido de nitrógeno se vuelve a oxidar en la atmósfera. Esta reacción se puede resumir como:

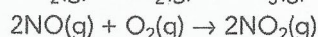
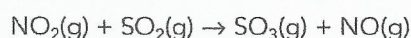


La reacción directa solo tiene lugar en presencia de concentraciones muy elevadas de monóxido de nitrógeno.

El dióxido de nitrógeno se disuelve y reacciona en agua para dar lugar a una mezcla de ácidos nitroso (nítrico(III)) y nítrico(V):



El dióxido de nitrógeno también puede catalizar la oxidación del dióxido de azufre en trióxido de azufre en la atmósfera y, por tanto, acelerar la producción de lluvia ácida:



## ■ Efectos medioambientales de la lluvia ácida

La lluvia ácida provoca un impacto sobre el medio ambiente de cinco maneras distintas:

- 1 Afecta al pH de los lagos y los ríos, lo que provoca un impacto sobre los organismos que viven en su interior.
- 2 Afecta a la disponibilidad de iones metálicos en el suelo, lo que afecta a su vez a la vida vegetal cercana o al agua superficial.
- 3 Afecta directamente a las plantas.
- 4 Afecta a las construcciones y a otros materiales.
- 5 Afecta directamente a la salud humana.

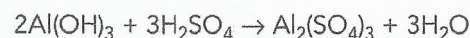
### Impacto sobre los lagos y los ríos

Un pH bajo tiene un impacto directo sobre los organismos acuáticos. Cuando el pH es inferior a 5,5, algunas especies de peces, como el salmón, mueren, y se produce una merma en las existencias de algas y zooplancton, que son el alimento de organismos de mayor tamaño.

Los peces también mueren cuando el aluminio, lixiviado del suelo por la lluvia ácida, entra en los lagos y en los ríos y altera el funcionamiento de las agallas de los peces, que ya no pueden extraer el oxígeno del agua y mueren.

### Impacto sobre los suelos

El pH de los suelos es un factor clave que determina si ciertas especies de plantas podrán crecer o no. Los iones aluminio están presentes en el suelo en diversas formas. Cuando el pH es elevado, el aluminio forma un hidróxido insoluble,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , y cuando el pH desciende como consecuencia de la lluvia ácida, se liberan iones aluminio en disolución. Por ejemplo, si se produce una lluvia ácida que contiene ácido sulfúrico, se libera aluminio a los lagos y corrientes cercanos en forma de sulfato de aluminio soluble:



En los suelos hay otros iones, como el magnesio y el calcio, que también son esenciales para el crecimiento vegetal y que experimentan un proceso similar de lavado. Como consecuencia, dejan de estar disponibles para su absorción por parte de las raíces de las plantas. Un pH bajo también favorece la liberación de una concentración excesiva de iones metálicos como el hierro o el manganeso, que pueden ser tóxicos para las plantas.

### Efectos directos sobre las plantas

La lluvia ácida no solo causa daños en los suelos y provoca la disminución de la disponibilidad de nutrientes, sino que también puede dañar las plantas directamente. Por ejemplo, puede afectar a la clorofila de las hojas, que se vuelven de color marrón, y reducir, por tanto, la capacidad fotosintética de la planta.

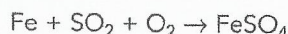


## Efectos sobre las construcciones

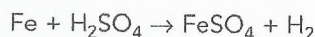
La piedra caliza y el mármol son formas de carbonato de calcio. Muchos edificios históricos están contruidos con estos materiales y, por tanto, pueden sufrir la erosión debida a la lluvia ácida.



Las estructuras metálicas, en especial las que están construidas con hierro (o acero) o aluminio, sufren fácilmente el ataque de la lluvia ácida. El gas dióxido de azufre puede atacar directamente al hierro según la reacción que aparece a continuación (un ejemplo de daño causado por la deposición seca):



o el ácido sulfúrico puede atacar al hierro (un ejemplo de deposición húmeda):



## ■ Medidas para contrarrestar la lluvia ácida

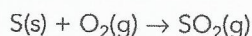
La mayoría de las medidas para contrarrestar la lluvia ácida consisten en la disminución de la cantidad de sustancias ácidas liberadas en la atmósfera. El uso de convertidores catalíticos permite eliminar los óxidos nitrosos de las emisiones de los vehículos y las emisiones de dióxido de azufre procedentes de las centrales térmicas alimentadas con carbón se pueden disminuir de diversas maneras.

El suelo y los lagos cuyo pH ha disminuido de forma significativa como consecuencia de la deposición ácida se pueden tratar con piedra caliza (carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ ) o con hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) para elevar el pH.



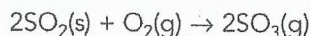
### Ajuste de las ecuaciones que describen la formación de $\text{H}_2\text{SO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_2$ y $\text{HNO}_3$

La combustión del azufre con el aire forma dióxido de azufre:

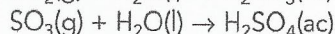
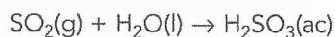


Se trata de una reacción de oxidación.

Parte del dióxido de azufre se puede oxidar para formar trióxido de azufre. La ecuación desajustada se puede ajustar escribiendo un coeficiente 2 delante de los óxidos de azufre. Sin embargo, esta reacción de oxidación es lenta en ausencia de catalizador:

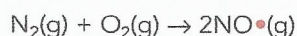


Los óxidos de azufre reaccionan con el agua según una reacción de hidrólisis para formar los oxácidos:



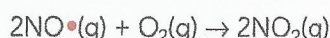
Fíjate en que el número de oxidación del azufre no cambia durante estas reacciones. El óxido de azufre(IV) forma ácido sulfúrico(IV) y el óxido de azufre(VI) forma ácido sulfúrico(VI).

A temperatura elevada, el nitrógeno reacciona directamente con el oxígeno para producir monóxido de nitrógeno (en forma de radical libre):



La ecuación se ajusta escribiendo un coeficiente 2 delante del monóxido de nitrógeno porque el nitrógeno y el oxígeno son diatómicos.

El monóxido de nitrógeno se puede oxidar a dióxido de nitrógeno y la ecuación se ajusta escribiendo un coeficiente 2 delante de los dos óxidos de nitrógeno:





El dióxido de nitrógeno experimenta hidrólisis con el agua para formar una mezcla de ácidos nítrico(III) y nítrico(V):



Esta ecuación se ajusta añadiendo un coeficiente 2 delante del dióxido de nitrógeno (óxido de nitrógeno(IV)):



Se trata de una reacción de hidrólisis y de una desproporción molecular, ya que el nitrógeno del dióxido de nitrógeno se oxida a ácido nítrico(V) pero se reduce a ácido nítrico(III) (nitroso).

Los óxidos de los no metales son generalmente neutros o ácidos (Capítulo 3). Los óxidos ácidos son neutralizados por bases, y algunos óxidos ácidos reaccionan con el agua para formar disoluciones ácidas.

Estos cuatro ácidos (sulfúrico, sulfuroso, nítrico y nitroso) son mucho más fuertes que el ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Se disocian en un porcentaje mucho mayor (casi el 100% en el caso de los ácidos nítrico y sulfúrico) y pueden dar lugar a un pH de la lluvia de solo 2, lo que representa una concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$  más de 1000 veces mayor que la del agua de lluvia normal.



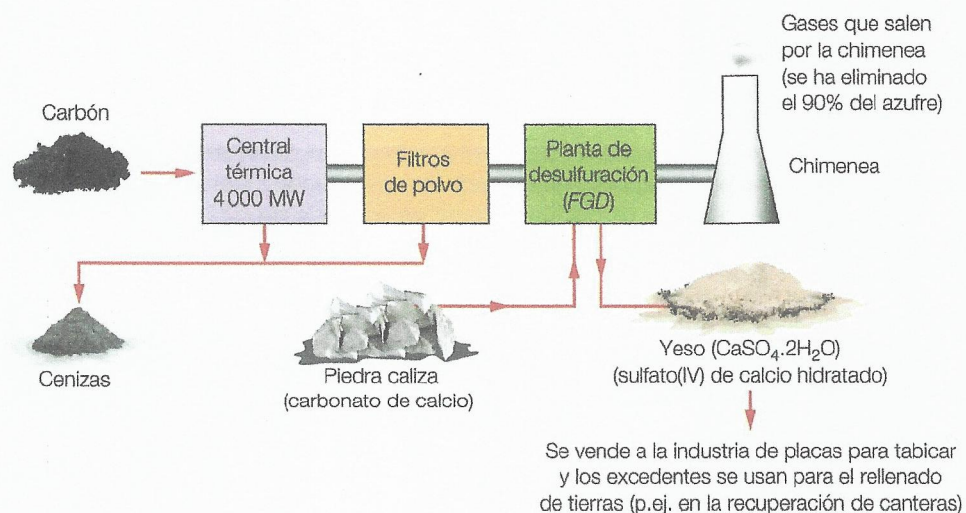
## Métodos de reducción de las emisiones de óxidos de azufre

Existen tres métodos que permiten limitar las emisiones de dióxido de azufre de las centrales térmicas:

- 1 El carbón o el petróleo se pueden refinar para eliminar el azufre antes de la combustión.
- 2 La combustión en lecho fluidificado (FBC por sus siglas en inglés) es un método mediante el que se reduce la cantidad de óxidos de azufre procedentes de la combustión.
- 3 La desulfuración de los gases de chimenea (FGD por sus siglas en inglés) (Figura 8.30) elimina el dióxido de azufre de los gases de escape antes de que salgan a la atmósfera a través de la chimenea de la central térmica.

El primer método es un método de precombustión, y el segundo y el tercero son métodos de postcombustión para reducir las emisiones de óxidos de azufre.

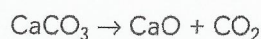
■ **Figura 8.30**  
Planta de desulfuración (FGD) de una central térmica alimentada con carbón



## Combustión en lecho fluidizado

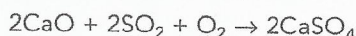
El lecho fluidizado suspende el carbón sólido sobre un chorro ascendente de aire durante la combustión. El carbón en polvo se mezcla con la piedra caliza en polvo (carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ ) y se lanza hacia el horno con un chorro de aire. El chorro de aire suspende las partículas sólidas de manera que circulan como un fluido.

A las elevadas temperaturas del horno, el carbonato de calcio se descompone para formar óxido de calcio:





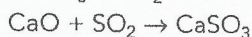
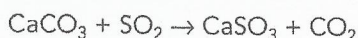
El óxido de calcio neutraliza el dióxido de azufre a medida que se forma. La posterior oxidación con el oxígeno produce partículas de sulfato de calcio:



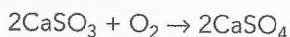
El sulfato de calcio se debe eliminar mediante precipitación electrostática.

### Desulfuración de los gases de chimenea

Se pueden eliminar las emisiones de dióxido de azufre de los gases que salen por la chimenea haciéndolos pasar a través de una suspensión de carbonato de calcio y óxido de calcio en agua. El producto es el sulfito de calcio (sulfato(IV)):



A continuación se oxida el sulfito de calcio (sulfato de calcio(IV)), produciéndose sulfato de calcio:



### La lluvia ácida: un problema internacional

El humo y el gas producido en las centrales térmicas alimentadas con carbón se liberan a la atmósfera generalmente a través de chimeneas muy altas. En principio esto es beneficioso para las personas que viven cerca de la central térmica, pero los óxidos ácidos pueden recorrer muchos centenares de kilómetros gracias a los vientos que soplan en las capas altas de la atmósfera. Estos óxidos dan lugar a la lluvia ácida en regiones que se encuentran muy lejos de la central térmica. La muerte de lagos y bosques que se produjo en Alemania y en partes de la península escandinava (por ejemplo, Suecia) se atribuyó a las centrales térmicas británicas, alimentadas con carbón, y que, en aquella época, tenían sistemas de purificación ineficaces. La reducción de este problema en los años 1980 requirió la cooperación política internacional.

- 13** Busca información sobre la lluvia ácida en tu propio país, incluyendo tanto el impacto de la deposición ácida como el de la deposición seca sobre los lagos, los bosques u otros recursos naturales de tu zona. Busca información sobre las medidas prácticas que puedes tomar tú como individuo para reducir la producción de óxido, como por ejemplo el uso del transporte público, la bicicleta o el coche compartido.



### Deducción de las ecuaciones de la lluvia ácida con metales reactivos y carbonatos

Para la construcción de ecuaciones en las que se representa la reacción entre un ácido y metales reactivos o carbonatos metálicos, es necesario conocer las fórmulas químicas, la solubilidad de las sales y la construcción de ecuaciones, incluyendo las ecuaciones iónicas.

- 14** Escribe ecuaciones para las reacciones siguientes:
- a ácido sulfúrico y carbonato de magnesio
  - b ácido sulfuroso con hierro
  - c ácido nítrico con carbonato de calcio
  - d ácido nítrico con hierro
- 15** Diseña un experimento para examinar el efecto de la lluvia ácida sobre las conchas de caracol. Imagina que tienes acceso a un gran suministro de conchas de caracol, ácidos comunes y aparatos de laboratorio. Incluye una pregunta de investigación, metodología (incluyendo el control de variables) y una predicción y explicación de los resultados que esperas obtener.

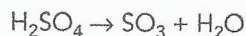
### Riesgos y problemas: lluvia ácida

Los óxidos de los metales y los no metales se pueden caracterizar mediante sus propiedades ácido-base. El oxígeno forma compuestos con todos los elementos excepto los gases nobles. Reacciona directamente con todos los elementos excepto los halógenos, unos pocos metales nobles, como la plata y el oro, y los gases nobles.

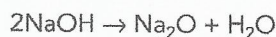
Los óxidos metálicos son sólidos iónicos, mientras que los óxidos no metálicos son gases y líquidos covalentes moleculares simples. La variación de las propiedades ácido-base de los sólidos en disolución acuosa está fuertemente correlacionada con la posición de la línea metal – no metal en la tabla periódica.



Uno de los aspectos más importantes de las propiedades de los óxidos son sus propiedades ácido-base. Muchos óxidos son anhídridos básicos o ácidos; es decir, son compuestos formados a partir de la eliminación de agua del ácido o la base correspondientes. Por ejemplo, el óxido de azufre(VI) es el anhídrido ácido del ácido sulfúrico:



y el óxido de sodio es el anhídrido básico del hidróxido de sodio:



Los óxidos iónicos son generalmente anhídridos básicos, mientras que los óxidos covalentes son generalmente anhídridos ácidos.

La lluvia ácida es un tema que se puede discutir desde muchas perspectivas distintas: las fuentes (artificiales o naturales), la geografía y la geología (por ejemplo, los volcanes), las posibles soluciones (por ejemplo, la neutralización con bases), el impacto medioambiental (sobre las personas, las construcciones y los organismos vivos), la economía, la política y la salud humana (por ejemplo, las enfermedades respiratorias).

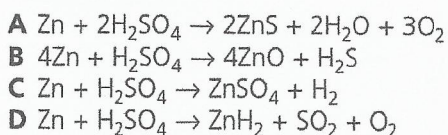
El conocimiento de las reacciones químicas y de los mecanismos de reacción asociados a la formación de la lluvia ácida permite a los químicos comprender y reducir el impacto medioambiental de actividades humanas como la quema de combustibles de origen fósil, en especial el carbón.

## ■ Selección de preguntas de examen

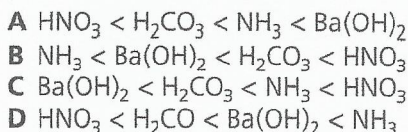
### Prueba 1 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- 1 ¿Cuál de las siguientes descripciones define a un ácido fuerte?
- A Está concentrado.
  - B Se disocia en agua.
  - C Absorbe agua del aire.
  - D Se disocia casi por completo en agua.

- 2 ¿Cuál de las siguientes reacciones representa la reacción entre el polvo de cinc y una disolución acuosa diluida de ácido sulfúrico?



- 3 Si enumeramos las siguientes disoluciones de  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  en orden creciente de pH (el más bajo en primer lugar), ¿cuál es el orden correcto?

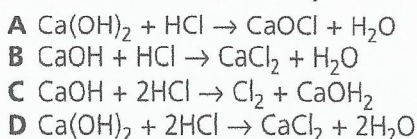


Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2005, P24

- 4 ¿Cuál es el pH del agua destilada pura?



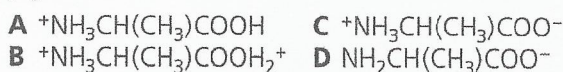
- 5 ¿Cuál de las reacciones siguientes representa la reacción entre el hidróxido de calcio y el ácido clorhídrico diluido?



- 6 La estructura del aminoácido alanina es:



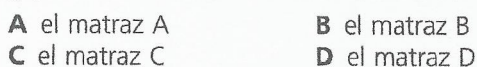
¿Cuál de las especies siguientes representa su ácido conjugado?



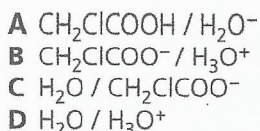
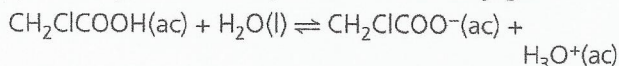
- 7 Cuatro matraces etiquetados como A, B, C y D contienen volúmenes iguales de ácido clorhídrico a diferentes concentraciones. Cuando se añaden volúmenes iguales de hidróxido de sodio de  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  a cada matraz se obtienen los valores del pH que se muestran a continuación.

Matraz	A	B	C	D
pH	2	6	8	12

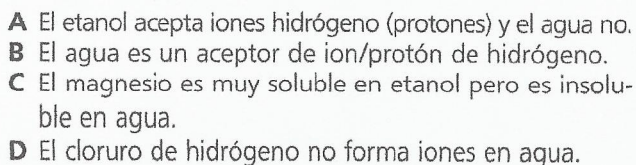
¿Qué matraz contiene el ácido más concentrado?



- 8 En el equilibrio que se muestra a continuación, ¿qué especies representan un par ácido-base conjugado?



- 9 El cloruro de hidrógeno disuelto en agua reacciona con el magnesio y el cloruro de hidrógeno disuelto en etanol no reacciona con el magnesio. ¿Cuál de las afirmaciones siguientes explica esta observación?





- 10 ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas de 1,00 mol  $\text{dm}^{-3}$  tendría mayor valor del pH?  
 A amoníaco C ácido sulfúrico  
 B ácido etanoico D hidróxido de sodio
- 11 Una disolución acuosa diluida de ácido bencenocarboxílico (un ácido orgánico) es mala conductora de la electricidad. ¿Cuál de las afirmaciones siguientes explica esta observación?  
 A La disolución de ácido bencenocarboxílico tiene una elevada concentración de iones.  
 B El ácido bencenocarboxílico solo se disocia parcialmente en agua.  
 C El ácido bencenocarboxílico se disocia completamente en agua.  
 D Es un ácido fuerte.
- 12 ¿Cuál de estas descripciones es correcta para una disolución acuosa con un pH de 9,5?  
 A alcalina B ácida C neutra D anfótera
- 13 El ácido metanoico,  $\text{HCOOH}$ , es un ácido más fuerte que el propanoico,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ . ¿Cuál de las afirmaciones siguientes sobre estos ácidos es correcta?  
 A El ácido propanoico se disocia más en agua que el metanoico.  
 B El magnesio reacciona con el ácido metanoico pero no con el propanoico.  
 C Una disolución de 1,0 mol  $\text{dm}^{-3}$  de ácido metanoico volverá azul el papel de tornasol rojo, mientras que una disolución de 1,0 mol  $\text{dm}^{-3}$  de ácido propanoico volverá rojo el papel de tornasol azul.  
 D El pH de una disolución de 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  de ácido propanoico es mayor que el de una disolución de 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  de ácido metanoico.
- 14 Una disminución del pH de una disolución acuosa corresponde a:  
 A una disminución de la concentración de  $\text{H}^+$  y un aumento de la concentración de  $\text{OH}^-$   
 B un aumento de la concentración de  $\text{H}^+$  y una disminución de la concentración de  $\text{OH}^-$   
 C una disminución de la concentración de  $\text{H}^+$  sin variación de la concentración de  $\text{OH}^-$   
 D un aumento de la concentración de  $\text{OH}^-$  y un aumento de la concentración de  $\text{H}^+$
- 15 Se añade óxido de calcio a un lago para neutralizar los efectos de la lluvia ácida. El valor del pH del agua del lago aumenta de 4 a 6. ¿Cuál es el cambio en la concentración de  $\text{H}^+(\text{ac})$  en el agua del lago?  
 A un aumento en un factor de 2  
 B un aumento en un factor 100  
 C una disminución en un factor 2  
 D una disminución en un factor 100
- 16 ¿Qué sustancia química se puede comportar como una base de Brønsted-Lowry y como un ácido de Brønsted-Lowry?  
 A  $\text{CO}_3^{2-}$  C  $\text{NO}_3^-$   
 B  $\text{HSO}_4^-$  D Esa especie no existe.
- 17 El pH de una disolución X es 1 y el de una disolución Y es 2. ¿Cuál de las afirmaciones siguientes sobre las concentraciones de iones hidrógeno de las dos disoluciones es correcta?  
 A  $[\text{H}^+]$  de X es la mitad que la de Y.  
 B  $[\text{H}^+]$  de X es el doble que la de Y.  
 C  $[\text{H}^+]$  de X es una décima parte que la de Y.  
 D  $[\text{H}^+]$  de X es diez veces la de Y.
- Prueba 1 Nivel medio, mayo 2005, P23*
- 18 ¿En cuál de las siguientes reacciones actúa la molécula de ácido nítrico como base?  
 A  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$   
 B  $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$   
 C  $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{NO}_3^-$   
 D  $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- 19 ¿Cuál de las cantidades siguientes neutralizaría exactamente 100  $\text{cm}^3$  de ácido sulfúrico de 1 mol  $\text{dm}^{-3}$ ?  
 A 0,1 mol de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  C 0,2 mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
 B 0,1 mol de KOH D 0,1 mol de  $\text{NH}_3$
- 20 ¿Cuál de los siguientes compuestos que contienen hidrógeno actúa como ácido en disolución acuosa?  
 A cloruro de hidrógeno C metano  
 B amoníaco D eteno
- 21 ¿Cuál de estos compuestos no es un ácido fuerte?  
 A ácido nítrico C ácido carbónico  
 B ácido sulfúrico D ácido clorhídrico
- Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2006, P23*
- 22 ¿Cuál de estas ecuaciones describe correctamente el comportamiento del ácido fosfórico(V) como un ácido monoprótico en disolución acuosa?  
 A  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{ac})$   
 B  $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{ac}) \rightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{ac})$   
 C  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac}) \rightarrow 3\text{H}^+(\text{ac}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{ac})$   
 D  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{ac}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{ac})$
- 23 ¿Cuál de estas listas contiene únicamente bases fuertes?  
 A amoníaco, hidróxido de sodio, etilamina  
 B hidróxido de potasio, amoníaco, hidróxido de sodio  
 C hidróxido de litio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario  
 D amoníaco, etilamina, hidróxido de bario
- Prueba 1 Nivel superior, noviembre 2013, P27*
- 24 ¿Cuál de las siguientes especies **no es anfiprótica** en disolución acuosa?  
 A  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  B  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  C  $\text{HPO}_4^{2-}$  D  $\text{HCO}_3^-$



25 ¿Cuál/es de las sustancias siguientes se forma/forman cuando un óxido metálico reacciona con un ácido diluido?

- I una sal metálica
- II agua
- III hidrógeno gaseoso

- A solo I                      C solo II y III  
B solo I y II                D I, II y III

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2003, P7

## Prueba 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

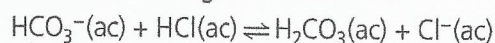
1 a Se miden los valores del pH de las disoluciones de tres ácidos orgánicos de la misma concentración.

ácido X	pH = 5
ácido Y	pH = 2
ácido Z	pH = 3

- i Identifica cuál es la disolución menos ácida. [1]
- ii Deduce cómo se comparan los valores de  $[H^+]$  en las disoluciones de los ácidos Y y Z. [1]
- iii Ordena las disoluciones de los tres ácidos en orden decreciente de conductividad eléctrica, comenzando por el de mayor conductividad. Razona tu elección. [2]

2 El ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) se describe como un ácido débil y el ácido clorhídrico (HCl) se describe como un ácido fuerte.

- a Explica (ayudándote de ecuaciones) qué se entiende por ácido fuerte y por ácido débil utilizando los ácidos anteriores como ejemplos. [4]
- b Resume **dos** maneras, además del empleo del pH, mediante las cuales podrías distinguir ácido carbónico y ácido clorhídrico de la misma concentración. [2]
- c Una disolución de ácido clorhídrico,  $HCl(ac)$  tiene un pH de 1 y una disolución de ácido carbónico,  $H_2CO_3(ac)$ , tiene un pH de 5. Determina el cociente entre las concentraciones de ion hidrógeno de estas disoluciones. [2]
- d Las fortalezas relativas de los dos ácidos se pueden ilustrar mediante la siguiente ecuación:



- i Identifica el ácido y su base conjugada y la base y su ácido conjugado en la ecuación anterior. [2]
- ii Nombra la teoría que se ilustra en d i. [1]

Prueba 2 Nivel medio, noviembre 2002, P5

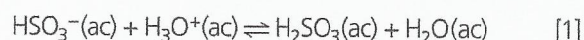
3 En una disolución acuosa, el hidróxido de potasio, KOH, es una base fuerte y la etilamina,  $C_2H_5NH_2$ , es una base débil.

- a Utiliza la teoría de Brønsted-Lowry para explicar por qué ambas sustancias se clasifican como bases. [1]
- b El valor del pH de una disolución acuosa de etilamina de  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  es aproximadamente 11. Compara razonadamente el pH y la concentración de ion hidróxido de una disolución de hidróxido de potasio de  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  con los de la disolución de etilamina. [3]
- c Escribe una ecuación para representar la reacción de la etilamina con el agua y clasifica cada producto como un ácido o una base de Brønsted-Lowry. [2]
- d Escribe una reacción para representar la reacción de neutralización entre la etilamina y el ácido clorhídrico. [1]
- e Explica por qué no se utiliza ácido clorhídrico para el tratamiento de las picaduras de avispa. [1]

Prueba 2 Nivel medio, noviembre 2002, P5

4 a El ácido sulfúrico(IV),  $H_2SO_3$ , se puede describir como un ácido de Brønsted-Lowry. Explica en qué consiste esta descripción. [1]

b El ion sulfato de hidrógeno(IV),  $HSO_3^-$ , es anfiprótico. Identifica las dos especies que actúan como bases en la reacción del  $HSO_3^-$  con el catión oxonio,  $H_3O^+$ .



- c Nombra otro ácido presente en la lluvia ácida que se origina en las emisiones de los tubos de escape de los coches. [1]
- d Describe dos efectos perjudiciales de la lluvia ácida sobre el medio ambiente. [2]
- e Escribe una serie de ecuaciones moleculares que empiece por el azufre,  $S(s)$ , y que ilustre la formación del ácido sulfúrico(IV),  $H_2SO_3(ac)$ , en la atmósfera. [3]



## IDEAS FUNDAMENTALES

- Las reacciones redox (reducción–oxidación) desempeñan un papel fundamental en muchos procesos químicos y bioquímicos.
- En las pilas voltaicas la energía química se convierte en energía eléctrica y en las pilas electrolíticas la energía eléctrica se convierte en energía química.

## 9.1 Oxidación y reducción

*Las reacciones redox (reducción–oxidación) desempeñan un papel fundamental en muchos procesos químicos y bioquímicos*

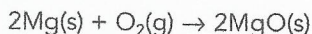
## ■ Introducción a la oxidación y la reducción

## Oxidación

En muchas reacciones químicas se produce **oxidación**, una reacción que inicialmente se definió como:

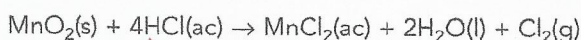
- la adición de oxígeno a una sustancia
- o
- la pérdida o eliminación de hidrógeno de una sustancia.

Un ejemplo del primer tipo de oxidación puede ser la combustión de magnesio (Figura 9.1) en aire o en oxígeno:



El magnesio gana oxígeno y decimos que se oxida.

Como ejemplo del segundo tipo de oxidación tenemos la reacción entre el óxido de manganeso(IV) («dióxido de manganeso») y el ácido clorhídrico acuoso concentrado:



El ácido clorhídrico pierde hidrógeno y, por lo tanto, se oxida. Más tarde veremos por qué estas dos reacciones aparentemente tan diferentes se consideran reacciones de oxidación.

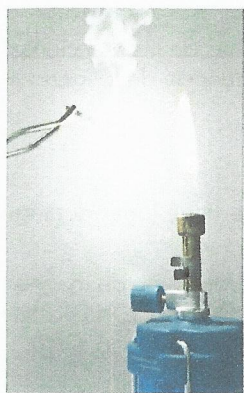
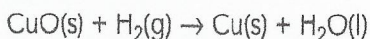
En sentido estricto, ambas reacciones se definen de forma correcta como **reacciones redox**, ya que implican tanto procesos de oxidación como de reducción. La formación de herrumbre (óxido de hierro(III) hidratado) (Figura 9.2) es una reacción redox conocida en la que reaccionan el hierro, el oxígeno y el agua líquida.

## Reducción

En muchas reacciones químicas se produce **reducción**, que es la reacción inversa de la oxidación y se definió inicialmente como:

- la pérdida o eliminación de oxígeno de una sustancia
- o
- la adición de hidrógeno a una sustancia.

Un ejemplo del primer tipo de reducción es la reacción entre el hidrógeno gaseoso y el óxido de cobre(II) calentado:



■ **Figura 9.1**  
Combustión de magnesio  
para formar óxido de  
magnesio



■ **Figura 9.2**  
Una carretilla ferroviaria  
oxidada (que muestra  
corrosión)

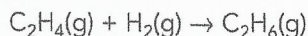


G  
R  
u  
P  
O

Ganar  
Reducción  
u  
Perder  
Oxidación

■ **Figura 9.3**  
*Nemotecnia para las reacciones redox y la transferencia de electrones*

El óxido de cobre(II) pierde oxígeno y, por lo tanto, decimos que se reduce. Un ejemplo del segundo tipo de reducción es el que se produce entre el eteno y el hidrógeno para formar etano en presencia de un catalizador de metal caliente (Capítulo 10).

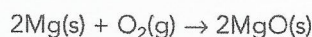


El eteno gana hidrógeno y, por lo tanto, decimos que se reduce. Esta reacción también es un ejemplo de hidrogenación (Capítulo 10), en la que el hidrógeno se añade a un compuesto orgánico o que contiene carbono.

En sentido estricto, estas dos reacciones se describen correctamente como reacciones redox. El término reducción se debe restringir a lo que les sucede al óxido de cobre(II) y al etano, respectivamente.

Posteriormente, cuando se descubrió la electrolisis y se desarrollaron las teorías de la estructura atómica (Capítulo 2) y de los enlaces químicos (Capítulo 4), los términos oxidación y reducción se volvieron a definir en función de los electrones. Concretamente, la oxidación se definió como la pérdida de electrones de una sustancia y la reducción como la ganancia de electrones por una sustancia (Figura 9.3).

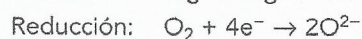
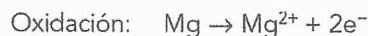
Debemos tener en cuenta que estas definiciones modernas incluyen muchas de las reacciones de oxidación y reducción previamente definidas en términos de pérdida y ganancia de oxígeno e hidrógeno. Por ejemplo:



se puede reescribir para destacar la pérdida y la ganancia de electrones que tiene lugar durante esta reacción.

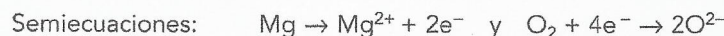
El óxido de magnesio, MgO, es un compuesto iónico  $[\text{Mg}^{2+} \text{O}^{2-}]$ , por lo que el átomo de magnesio pierde dos electrones para formar un ion magnesio,  $\text{Mg}^{2+}$ . El oxígeno es una sustancia molecular, de modo que cada átomo de oxígeno gana dos electrones para convertirse en un ion óxido,  $\text{O}^{2-}$ .

Estos dos procesos se pueden describir mediante las ecuaciones siguientes:

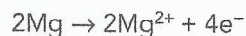


Durante la reducción una de las sustancias gana electrones, por tanto debe haber un segundo proceso de oxidación en el que otra sustancia pierde electrones. Los procesos de reducción y oxidación, por lo tanto, tienen que suceder de forma simultánea. A estos procesos se les denomina reacciones **redox** (reducción-oxidación) y constituyen la base de las pilas voltaicas.

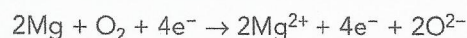
Las dos ecuaciones se conocen como **semiecuaciones**, dado que solo describen una de las dos reacciones que deben suceder conjuntamente. La ecuación iónica que describe la reacción redox la obtenemos cuando sumamos las dos semiecuaciones y suprimimos los electrones que aparecen en ambos lados de la ecuación:



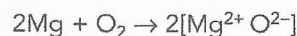
Debemos multiplicar la primera semiecuación por 2 para que el número de electrones sea el mismo que en la segunda semiecuación:



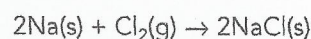
Sumamos las dos semiecuaciones:



Y suprimimos los electrones:



Las nuevas definiciones de oxidación y reducción, como pérdida y ganancia de electrones respectivamente, también incluyen muchos ejemplos de reacciones redox en las que *no* intervienen ni el oxígeno ni el hidrógeno, como es el caso de la quema de sodio metálico en cloro gaseoso (Capítulo 3) para formar cloruro de sodio:

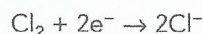




Los átomos de sodio pierden electrones para formar iones de sodio:

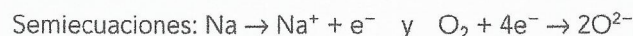


y de este modo, se oxidan. Las moléculas de cloro ganan electrones para formar iones cloruro:

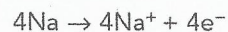


y, por lo tanto, se reducen.

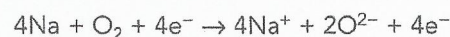
Las dos semiecuaciones solo se pueden sumar si ambas tienen el mismo número de electrones. Si no es así, debemos multiplicar una de ellas, o las dos, por el coeficiente adecuado. Por ejemplo,



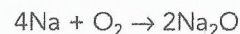
Multiplicamos la primera semiecuación por 4:



Sumamos las dos semiecuaciones:



Suprimimos los electrones y convertimos la fórmula iónica en una «fórmula molecular»:



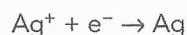
### Aplicación: Lentes fotocromáticas



■ Figura 9.4  
Lentes fotocromáticas

El hecho de pasar rápidamente de la luz del sol intensa a las zonas de sombra es muy incómodo para los ojos, incluso aunque llevemos gafas de sol. Nuestra vista no se puede ajustar con la rapidez suficiente a los cambios repentinos en la intensidad lumínica, a menos que llevemos gafas de sol fabricadas con lentes fotocromáticas (Figura 9.4), en las que se emplean los cambios químicos para compensar los cambios de luminosidad.

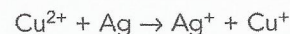
La propiedad fotocromática del vidrio de estas lentes se consigue añadiendo cantidades pequeñas de cloruro de plata y cloruro de cobre(I) al vidrio líquido mientras se enfría, de modo que los cristales se integran en la estructura del vidrio. Cuando la luz brillante del sol incide en el vidrio, el cloruro de plata se descompone y se forman átomos de plata, que oscurecen los cristales, de modo que se reduce en gran medida la intensidad de la luz que absorbe la retina. La semiecuación de esta reducción es:



Al mismo tiempo, se forman átomos de cloro que reaccionan con los iones cobre(I) para formar iones cobre(II) e iones cloruro. Las semiecuaciones de estas reacciones son:

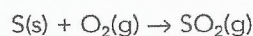


En cuanto se dejan de exponer a la luz intensa del sol, los átomos de plata reducen los iones cobre(II) para volver a formar cloruro de plata y cloruro de cobre(I). Esto provoca que el vidrio se aclare y permite que toda la luz existente llegue a los ojos. La ecuación iónica de estas reacciones es:



### ■ Números de oxidación

El planteamiento de la transferencia de electrones en la oxidación (pérdida de electrones) y la reducción (ganancia de electrones) es útil, pero tiene algunos inconvenientes y limitaciones. Por ejemplo, vamos a considerar la combustión del azufre en el aire o el oxígeno para formar dióxido de azufre:



Según la definición histórica de oxidación como ganancia de oxígeno, el azufre se oxida. Sin embargo, ni los dos reactivos ni el producto son iónicos, y no hay una transferencia de electrones



obvia. Existe un gran número de reacciones que se ajustan a las definiciones históricas de oxidación y reducción, como la hidrogenación del eteno, pero *no* a las definiciones modernas que hacen referencia a la pérdida o ganancia de electrones.

Una forma de solucionar este problema es elaborar definiciones nuevas de oxidación y reducción que abarquen tanto las definiciones históricas en términos de oxígeno e hidrógeno como las definiciones modernas en términos de electrones. El concepto de **número de oxidación**, que consta de un número y un signo, permite a los químicos evitar los problemas asociados al uso de dos definiciones de oxidación y reducción distintas y que en ocasiones entran en conflicto.

Este concepto se aplica tanto a las reacciones en las que intervienen compuestos iónicos, en las que hay una transferencia electrónica obvia, como a las reacciones en las que intervienen compuestos covalentes, en las que no hay una transferencia evidente de electrones. Actualmente la oxidación se define como un aumento en el número de oxidación y la reducción como una disminución en el número de oxidación.

Hay algunas reglas sencillas (basadas en las electronegatividades de los elementos y sus enlaces) que podemos aplicar para determinar los números de oxidación:

- El número de oxidación de cualquier elemento no combinado es cero.  
Ejemplo: en el  $O_2(g)$  el número de oxidación del oxígeno es 0.
- Para un ion simple, su número de oxidación es igual a su carga.  
Ejemplos: en los iones simples  $Cl^-$  y  $Fe^{2+}$ , los números de oxidación son  $-1$  y  $+2$ , respectivamente. Debemos tener en cuenta que el signo y la cifra tienen un orden distinto en el número de oxidación y en el ion.
- En un compuesto, la suma de los números de oxidación de los elementos es cero.  
Ejemplo: en el  $NaCl$  [ $Na^+ Cl^-$ ] la suma de los números de oxidación ( $+1$  y  $-1$ ) es 0.
- En un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación de los elementos es igual a la carga del ion.  
Ejemplo: en el ion sulfato,  $SO_4^{2-}$ , la suma de los números de oxidación es  $-2$ , es decir,  $[+6 + (-2 \times 4)]$ .
- El número de oxidación del hidrógeno es  $+1$  (excepto cuando se combina con un metal reactivo, como en el hidruro de sodio,  $NaH$  [ $Na^+ H^-$ ], donde es  $-1$ ).
- El número de oxidación del oxígeno es  $-2$  (excepto en unos pocos compuestos como el peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ , donde es  $-1$  y el difluoruro de oxígeno,  $OF_2$ , donde es  $+2$ ).

#### Ejemplos resueltos

Deduce el número de oxidación del azufre en el dióxido de azufre,  $SO_2$ .

$$(N.O. \text{ del S}) + (2 \times N.O. \text{ de O}) = 0$$

$$(N.O. \text{ del S}) + (2 \times -2) = -4$$

$$N.O. \text{ del S} = +4$$

Deduce el número de oxidación del nitrógeno en el ion nitrato,  $NO_3^-$ .

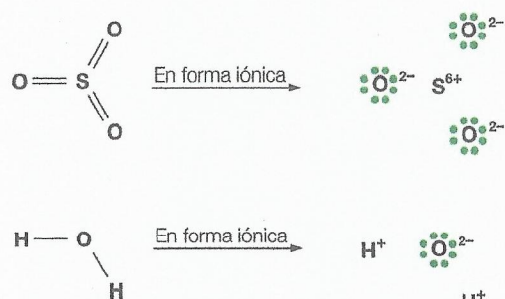
$$(N.O. \text{ del N}) + (3 \times N.O. \text{ de O}) = -1$$

$$(N.O. \text{ del N}) + (3 \times -2) = -1$$

$$N.O. \text{ del N} = +5$$

En un enlace covalente de una molécula, al elemento más **electronegativo** se le asigna un número de oxidación negativo y al elemento menos electronegativo, un número de oxidación positivo. Por ejemplo, en el fluoruro de cloro,  $ClF$ , el átomo de cloro es menos electronegativo que el átomo de flúor (el elemento más electronegativo). Por lo tanto, al cloro se le asigna el número de oxidación  $+1$  y al flúor  $-1$ . Por convención, el elemento menos electronegativo aparece primero en la fórmula de un compuesto binario, por tanto, la fórmula del fluoruro de cloro es  $ClF$  y no  $FCl$ . (En algunos compuestos cuyas fórmulas se establecieron antes de definir el concepto de número de oxidación, no se respeta esta convención. Por ejemplo, la fórmula del amoníaco es  $NH_3$ , aunque el nitrógeno es más electronegativo que el hidrógeno.)





■ **Figura 9.5** Formulaciones iónicas del trióxido de azufre y de las moléculas de agua

En el trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$ , el oxígeno es el elemento más electronegativo (está encima del azufre en la tabla periódica) y, por lo tanto, tiene asignado un número de oxidación negativo. Los tres átomos de oxígeno, cada uno con un número de oxidación  $-2$ , se ajustan con un átomo de azufre que tiene un número de oxidación de  $+6$ . La suma de los números de oxidación  $[(-2 \times 3) + 6]$  es igual a cero.

La idea del número de oxidación es un concepto artificial porque considera que todos los componentes son iónicos, incluso los covalentes. Una expresión alternativa, pero equivalente, es asumir que el átomo con la electronegatividad mayor «posee» o «controla» todos los enlaces o electrones compartidos de un enlace covalente concreto.

Por ejemplo, asumimos que la molécula de trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$ , es  $[\text{S}^{6+} 3\text{O}^{2-}]$  y que la molécula de agua,  $\text{H}_2\text{O}$ , es  $[2\text{H}^+ \text{O}^{2-}]$ , tal como se muestra en la Figura 9.5. Los números de oxidación del azufre central y del oxígeno en estas dos especies son  $+6$  y  $-2$ , respectivamente.

Un signo negativo en el número de oxidación significa que el átomo ha ganado «control» sobre los electrones (en comparación con los elementos), mientras que un signo positivo en un número de oxidación significa que el átomo ha perdido «control» sobre los electrones (en comparación con el elemento). El valor numérico del número de oxidación indica el número de electrones sobre el que se ha producido una variación del «control» en comparación con la situación del elemento.

De este modo, en el ejemplo anterior,  $\text{SO}_3$ , el azufre ha perdido el «control» sobre seis electrones y cada oxígeno ha ganado el «control» sobre dos electrones, en comparación con sus elementos.

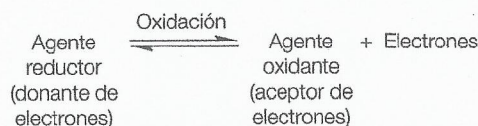
Cuando el número de oxidación se incluye en el nombre del compuesto, se escribe en números romanos, lo que suele ser una práctica habitual en el caso de los metales de transición: por ejemplo, el nombre correcto del ion permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , es manganato(VII), que se pronuncia «manganato siete».

## Naturaleza de la ciencia

### Cómo se usa la evidencia experimental

Entre la definición de oxidación y reducción que hacía referencia a los elementos específicos (oxígeno e hidrógeno), la que implicaba la transferencia de electrones y la que introducía los números de oxidación, hay una serie de cambios, lo que es un buen ejemplo del modo en que los científicos amplían las similitudes a los principios generales.

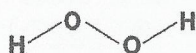
La primera vez que se utilizó el término oxidación fue para describir un proceso en el que el oxígeno reaccionaba con una sustancia. Del mismo modo, la reducción, el proceso opuesto, se usó para hacer referencia a una reacción en la que el oxígeno se eliminaba de una sustancia. Sin embargo, a su debido tiempo, esta limitada definición de oxidación y reducción dio lugar a otras más extensas y generales en las que se hacía referencia a una mayor variedad de reacciones. El primer tipo a incluir fue el que hacía referencia a la transferencia de hidrógeno que, debido a su capacidad de reaccionar con el oxígeno para formar agua, se consideraba el elemento químico opuesto al oxígeno. En consecuencia, el concepto de oxidación se amplió y se generalizó para incluir no solo la adición de oxígeno, sino también la eliminación de hidrógeno. Cuando se estudiaron más reacciones, se observó que muchas eran fundamentalmente del mismo tipo que las reacciones redox en las que se producía transferencia de oxígeno. En estas reacciones se llevaba a cabo la combinación de una sustancia con un elemento electronegativo, como el flúor, el oxígeno, el azufre y otros elementos no metálicos. De un modo similar, la definición de reducción se amplió para incluir la eliminación de elementos electronegativos, además de la adición de elementos electropositivos, es decir, elementos que, como el hidrógeno, tienen tendencia a perder electrones y formar cationes. También se llevó a cabo otra importante extensión del concepto de oxidación hacia otra visión más amplia y general que incluye cualquier proceso en el que hay pérdida de electrones. Así, una sustancia pierde electrones cuando se oxida y gana electrones cuando se reduce, mientras que una reacción redox es una transferencia de electrones de un agente reductor (donante de electrones) a un agente oxidante (aceptor de electrones). Posteriormente se introdujeron el concepto de número de oxidación y un conjunto de reglas arbitrarias para seguir realizando el seguimiento de los electrones. En la Figura 9.6 se resume el concepto de redox en términos de electrones.



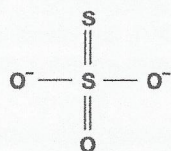
■ **Figura 9.6** Resumen del concepto de redox en términos de electrones



Perspectivas  
adicionales



■ **Figura 9.7**  
Fórmula estructural  
de la molécula  
de peróxido de  
hidrógeno



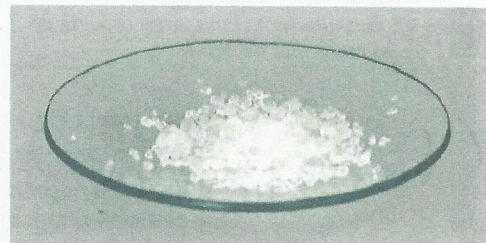
■ **Figura 9.9**  
Fórmula estructural  
del ion tiosulfato

## Dificultades con los números de oxidación

### Enlaces entre elementos

Otra regla para el cálculo de los números de oxidación es que los enlaces entre átomos del mismo elemento no cuentan a la hora de determinarlos. Así, por ejemplo, en el peróxido de hidrógeno (Figura 9.7), los números de oxidación del hidrógeno y del oxígeno son +1 y -1, respectivamente. Como el peróxido de hidrógeno es una molécula, la suma de los números de oxidación  $[(+1 \times 2) + (-1 \times 2)]$  será cero.

El tiosulfato de sodio (Figura 9.8) contiene el ion tiosulfato  $S_2O_3^{2-}$ , (Figura 9.9), que tiene el nombre sistemático de tiosulfato(VI) para indicar su relación con el ion sulfato(VI),  $SO_4^{2-}$ . No obstante, esto no es cierto si aplicamos la regla para calcular los números de oxidación en el caso de los enlaces elemento-elemento (cf.  $H_2O_2$ ). Si aplicamos esta regla, observamos que el átomo de azufre unido solo al otro azufre tiene un número de oxidación de 0 y el átomo de azufre central tiene un número de oxidación de +4.

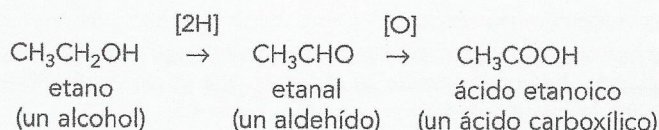


■ **Figura 9.8** Cristales de tiosulfato de sodio

### Química orgánica

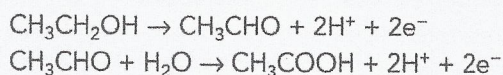
Dado el elevado número de enlaces elemento-elemento existentes en los compuestos orgánicos (que contienen carbono), el concepto de los números de oxidación no resulta demasiado útil y aporta muy poco al estudio de la química orgánica. Sin embargo, las definiciones «desfasadas» de oxidación y reducción en términos de hidrógeno y oxígeno se aplican con frecuencia a los compuestos que contienen oxígeno, como los aldehídos, las acetonas, los ácidos carboxílicos y los alcoholes (Capítulo 10).

Por ejemplo:



En la primera conversión se produce una pérdida de hidrógeno y, por lo tanto, la clasificamos como oxidación. En la segunda conversión tiene lugar una adición de oxígeno y la volvemos a clasificar como una oxidación. [O] y [H] son las abreviaturas de la oxidación y la reducción, aunque no implican que los átomos de oxígeno e hidrógeno sean productos intermedios de la oxidación.

La oxidación del etanol en ácido etanoico se puede conseguir calentando etanol con una disolución acuosa acidificada de dicromato(VI) de potasio  $K_2Cr_2O_7$ . También podemos escribir las semiecuaciones de las dos oxidaciones anteriores:



El ion dicromato(VI) aceptará los electrones.

Otro agente de oxidación común en química orgánica es el manganato(VII) de potasio alcalino o acidificado. Un reactivo reductor que se usa en química orgánica es el hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador metálico calentado (Capítulo 10).

- 1 Deduce los estados de oxidación del vanadio en los iones y compuestos siguientes:  
a  $VO_2^+$  b  $V^{2+}$  c  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  d  $V_2O_5$  e  $NH_4VO_3$  f  $VO^{2+}$



## Nomenclatura de los compuestos inorgánicos

El concepto de número de oxidación se usa en la nomenclatura química moderna de las sustancias inorgánicas iónicas. En este sistema de nomenclatura, que se denomina **notación de Stock**, el número de oxidación se inserta inmediatamente después del nombre del ion. Los números romanos se colocan después del nombre o símbolo del elemento. Por ejemplo:

$\text{FeCl}_2$	$[\text{Fe}^{2+} 2\text{Cl}^-]$	cloruro de hierro(II)
$\text{FeCl}_3$	$[\text{Fe}^{3+} 3\text{Cl}^-]$	cloruro de hierro(III)

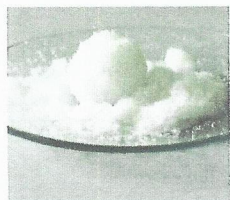
Esta notación solo se usa para los metales de transición, y para el estaño y el plomo del grupo 14 (IV) de la tabla periódica, donde aparecen estados de oxidación variables o múltiples. Para los metales de los grupos 1 (I), 2 (II) y 13 (III) normalmente no es necesario indicar el estado de oxidación del metal, por ejemplo, decimos cloruro de calcio y no cloruro de calcio(II). Algunos compuestos tienen dos cationes, como es el caso del «óxido mixto» de plomo:



El sistema de Stock también se usa para nombrar los iones complejos (Capítulo 13). Por ejemplo,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , que consta de un ion hierro(III) rodeado de seis iones cianuro, es decir,  $[\text{Fe}^{3+} 6\text{CN}^-]$ , se denomina ion hexacianoferrato(III). La nomenclatura de Stock se usa para los siguientes oxoaniones:

Cromato(VI)	$\text{CrO}_4^{2-}$	Dicromato(VI)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Manganato(VII)	$\text{MnO}_4^-$	Manganato(VI)	$\text{MnO}_4^{2-}$
Clorato(I)	$\text{ClO}^-$	Clorato(III)	$\text{ClO}_2^-$
Clorato(V)	$\text{ClO}_3^-$	Clorato(VII)	$\text{ClO}_4^-$

Esto se debe, por ejemplo, a que nombres como «clorato» (Figura 9.10) y «manganato» no son suficientemente precisos y hacen referencia potencialmente a más de una especie. La notación de Stock generalmente no se usa para los compuestos entre los no metales, y los números reales de átomos de la fórmula molecular se expresan en el nombre. Por ejemplo, decimos óxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}$ , en lugar de óxido de nitrógeno(I), y hexafluoruro de azufre,  $\text{SF}_6$ , en lugar de fluoruro de azufre(VI).



**Figura 9.10**  
Fotografía de cristales de clorato(V) de sodio, un agente oxidante eficaz

**2** Deduce la notación de Stock para los compuestos de transición siguientes:

a $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	c $\text{V}_2\text{O}_5$	e $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
b $\text{K}_2\text{CrO}_4$	d $\text{NH}_4\text{VO}_3$	f $\text{Cu}_2\text{SO}_4$	h $\text{ScCl}_3$

### Enlace con la teoría del conocimiento

Los estados de oxidación son útiles para explicar la reacciones redox. ¿Son las conversiones artificiales un método útil o válido para esclarecer el conocimiento?

El número de oxidación del manganeso en el ion manganato(VII),  $\text{MnO}_4^-$ , es +7, lo que implica la presencia de  $\text{Mn}^{7+}$ . Debemos recordar que el estado de oxidación de un átomo no representa la carga «real» de ese átomo. Esto es particularmente cierto en los estados de oxidación elevados, en los que la energía de ionización necesaria para producir un ion positivo de carga elevada es mucho mayor que las energías disponibles en las reacciones químicas. Los enlaces manganeso-oxígeno en el ion manganato(VII) son enlaces covalentes polares. La asignación de electrones entre átomos en el cálculo de un estado de oxidación es simplemente un conjunto de creencias útiles pero artificiales para la explicación de muchas reacciones químicas. Los números de oxidación no son «reales», son solo artificios matemáticos que se usan para realizar el seguimiento de los electrones durante las reacciones redox.

### Enlace con la teoría del conocimiento

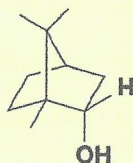
La química ha elaborado un lenguaje sistemático que ha originado que los nombres antiguos queden obsoletos. ¿Qué se ha perdido y qué se ha ganado en este proceso?

Los alquimistas asignaban nombres a muchos compuestos inorgánicos que normalmente estaban relacionados con su método de preparación o apariencia. Como ejemplos podemos citar «espíritu de sal» (ácido clorhídrico) porque estaba compuesto por sal, «el león verde» (sulfato de hierro(II)), «espíritu de cuerno de ciervo» (amoníaco acuoso), que se destilaba a partir de los cuernos de este animal y *aqua regia* (agua regia), una mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico, que podía disolver el oro.

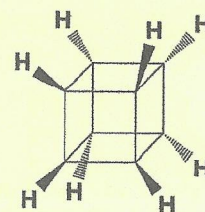


Muchos compuestos inorgánicos se identifican actualmente según el sistema de Stock, que especifica el número de oxidación del catión. La ventaja de este sistema es que descarta la posibilidad de confusión que se pueda generar con el compuesto real y su fórmula. Sin embargo, el sistema de Stock no establece ninguna conexión entre el nombre y la apariencia o preparación del compuesto. El nombre según el sistema de Stock es meramente una «etiqueta» que se centra en las cargas (reales o imaginadas) de la unidad fórmula.

Hay un gran número de compuestos orgánicos, en parte porque hay muchas posibilidades de isómeros, y como los isómeros son compuestos diferentes, necesitan tener nombres diferentes. Además, el nombre que se asigna a un compuesto determinado debe ser inequívoco para que los químicos de todo el mundo diseñen la misma estructura cuando lean el nombre. Para determinar los nombres orgánicos es necesario determinar la cadena no ramificada más larga y luego identificar las cadenas laterales alquílicas y los grupos funcionales (véase el Capítulo 10). Sin embargo, a algunas moléculas orgánicas complejas se les asignan nombres triviales (Figuras 9.11 y 9.12) que pueden ofrecer información adicional sobre las moléculas.



■ **Figura 9.11** El borneol, que se obtiene por reducción a partir del árbol de alcanfor descubierto en Borneo y Sumatra



■ **Figura 9.12** El cubano (un hidrocarburo cuyos ocho átomos de carbono ocupan los vértices de un cubo)

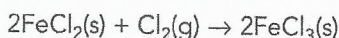
## ■ Identificación de las reacciones redox

Podemos reconocer fácilmente las reacciones o ecuaciones redox si:

- deducimos todos los números de oxidación de los átomos de las especies químicas presentes en la ecuación molecular, iónica o semiecuación. Debemos tener en cuenta que la ecuación no debe estar ajustada para hacerlo.
- examinamos los números para ver si el número de oxidación de cualquier átomo ha cambiado. Si es así, la reacción es una reacción redox. Si el número de oxidación aumenta, se trata de una oxidación, mientras que si disminuye es una reducción.

Si no hay cambios en los números de oxidación durante la reacción química, entonces *no* es una reacción redox. Algunos ejemplos de reacciones no redox son la mayoría de las reacciones ácido-base (Capítulo 8), las reacciones de precipitación (Capítulo 1) y la formación de iones complejos (Capítulo 13).

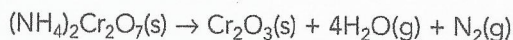
Consideremos las reacciones siguientes:



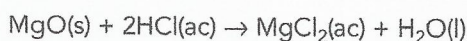
Los números de oxidación del hierro son +2 y +3, respectivamente, y los números de oxidación del cloro son 0 y -1, respectivamente. El hierro experimenta una oxidación y el cloro una reducción.



Los números de oxidación del manganeso son +2 y +4, respectivamente, y los números de oxidación del nitrógeno son +5 y +4, respectivamente. El manganeso experimenta una oxidación y el nitrógeno una reducción.

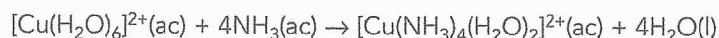


Los números de oxidación del cromo son respectivamente +6 y +3, y los números de oxidación del nitrógeno -3 y 0, respectivamente. El cromo experimenta una reducción y el nitrógeno una oxidación.





Los números de oxidación del magnesio, el cloro, el hidrógeno y el oxígeno se mantienen en +2, -1, +1 y -2. Las reacciones ácido-base no son, por lo tanto, reacciones redox.



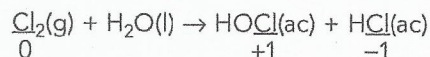
El número de oxidación del cobre es +2 en los dos iones complejos. No hay ningún cambio en el número de oxidación y esta reacción, un ejemplo de reacción de reemplazamiento de ligando (Capítulo 13), no es por tanto una reacción redox.

## ■ Desproporción

La **desproporción** tiene lugar cuando una misma especie se oxida y reduce simultáneamente (Figura 9.13). Un ejemplo de desproporción es la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno (Capítulo 6).

Uno de los átomos de oxígeno de la molécula de peróxido de hidrógeno pasa a formar parte de una molécula de oxígeno y durante este cambio el número de oxidación aumenta de -1 a 0. Por lo tanto, es una oxidación. El otro átomo de oxígeno de la molécula de peróxido de hidrógeno pasa a formar parte de una molécula de agua y durante este cambio el número de oxidación disminuye de -1 a -2, por lo que se trata de una reducción.

Otro ejemplo de desproporción es la reacción entre el cloro y el agua (Capítulo 3) para formar una mezcla de ácidos clorhídrico y clórico(I) («hipocloroso»):



Uno de los átomos de cloro de la molécula de cloro se convierte en ion cloruro, y durante este cambio el número de oxidación disminuye de 0 a -1, por lo que es una reducción. El otro átomo de cloro de la molécula de cloro pasa a formar parte del ion clorato(I) y, durante este cambio el número de oxidación aumenta de 0 a +1, por lo que es un proceso de oxidación.

Otros ejemplos de desproporción son:

- la reacción entre el cloro y el hidróxido de sodio acuoso diluido
- la reacción entre los compuestos de cobre(I) soluble, como el sulfato de cobre(I), y el agua (Capítulo 13)
- la reacción global que tiene lugar en las celdas de la batería de ácido-plomo de un vehículo durante una descarga (Capítulo 24 en la página web que acompaña a este libro).

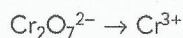


## ■ Ecuaciones redox

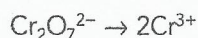
### Creación de semiecuaciones

Muchos de los agentes de oxidación y reducción que acabamos de describir solo provocan oxidación y reducción en una solución acuosa acidificada. Sus semiecuaciones normalmente incluyen moléculas de agua e iones de hidrógeno. El procedimiento siguiente describe cómo se pueden crear estas semiecuaciones.

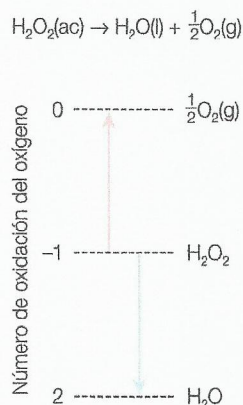
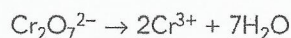
- 1 Escribimos las fórmulas del reactivo y de los productos, por ejemplo:



- 2 Ajustamos con respecto al cromo:



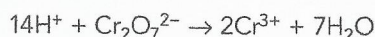
- 3 Ajustamos los átomos de oxígeno del ion dicromato(VI) con las moléculas de agua:



■ **Figura 9.13**  
Desproporción del  
peróxido de hidrógeno



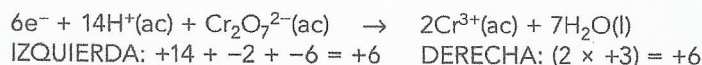
- 4 Ajustamos los átomos de hidrógeno presentes en el agua con los iones hidrógeno:



- 5 Determinamos las cargas totales en ambos lados de la semiecuación casi completada:

$$\text{IZQUIERDA: } +14 + -2 = +12 \quad \text{DERECHA: } (2 \times +3) = +6$$

- 6 Ajustamos las dos cargas añadiendo electrones al lado de la ecuación con el valor positivo más alto:



A la hora de crear semiecuaciones para agentes reductores que operan en un disolvente ácido acuoso usamos un proceso idéntico. La única diferencia es que los electrones aparecen en el lado derecho de la semiecuación.

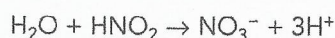
- 1 Escribimos las fórmulas del reactivo y de los productos, por ejemplo:



- 2 Ajustamos el oxígeno del ácido nitroso (ácido nítrico(III)) con una molécula de agua:



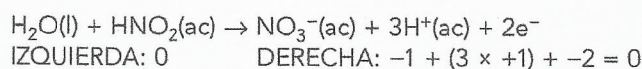
- 3 Ajustamos el hidrógeno presente en el agua y el ácido nitroso con los iones hidrógeno:



- 4 Determinamos las cargas totales en ambos lados de la semiecuación casi completada:

$$\text{IZQUIERDA: } = 0 \quad \text{DERECHA: } -1 + (3 \times +1) = +2$$

- 5 Ajustamos las dos cargas añadiendo electrones en el lado de la ecuación con el valor positivo más alto:



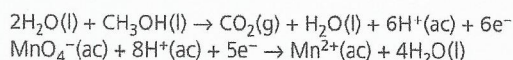
## Formación de ecuaciones redox

### Método del ion-electrón

Las ecuaciones redox se escriben combinando dos semiecuaciones: una describe la acción de un agente oxidante y la otra describe la de un agente reductor. Con frecuencia debemos multiplicar una o las dos semiecuaciones por los coeficientes adecuados para que el número de electrones que gana el agente oxidante sea igual que el número de electrones que pierde el agente reductor. Entonces podemos anular los electrones a ambos lados de la ecuación y, en caso necesario, simplificar el número de moléculas de agua y de iones hidrógeno (si es que los hay).

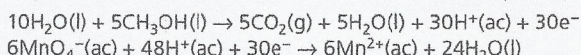
#### Ejemplo resuelto

Escribe una ecuación redox para la reducción de iones manganato(VII) acidificados y la oxidación del metanol usando las semiecuaciones ajustadas siguientes:

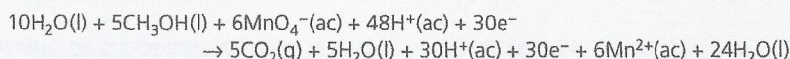




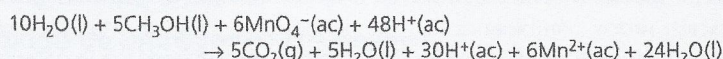
Multiplicamos todos los elementos de la semiecuación superior por 5 y los de la semiecuación inferior por 6:



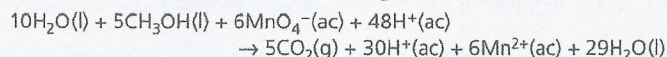
Sumamos las dos semiecuaciones:



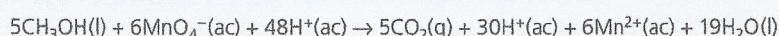
Anulamos los electrones:



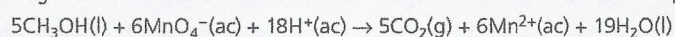
Simplificamos el número de moléculas de agua en el lado derecho de la ecuación:



El consumo de 10 moléculas de agua y la creación de 29 moléculas de agua equivale a la creación de 19 moléculas:



El consumo de 48 iones hidrógeno y la creación de 30 iones hidrógeno equivalen al consumo de 18 iones de hidrógeno:



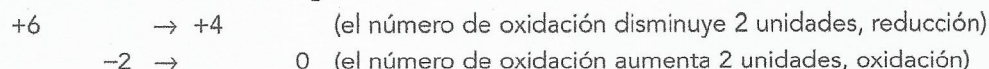
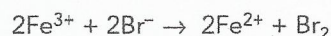
## Método del número de oxidación

Con este método podemos determinar más rápidamente la proporción de reacción de las especies que con el método de las semiecuaciones ion-electrón. Debemos seguir los pasos siguientes:

- 1 Identificar los elementos que han experimentado un cambio en el número de oxidación.
- 2 Ajustar los átomos que han experimentado un cambio en el número de oxidación.
- 3 Calcular el cambio en el número de oxidación y en el número de electrones transferidos en todas las especies redox.
- 4 Ajustar la carga añadiendo el número correcto de protones,  $\text{H}^+(\text{ac})$ , para la solución acuosa ácida.
- 5 Ajustar el oxígeno añadiendo moléculas de agua,  $\text{H}_2\text{O}$ , y el resto de átomos que no intervienen en la reacción redox.

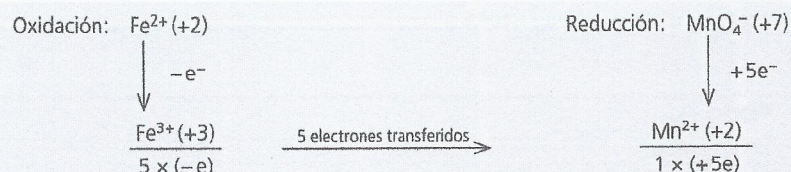
En una reacción redox, la suma de los aumentos en el número de oxidación de las especies oxidadas es igual a la suma de las pérdidas en el número de oxidación de las especies reducidas. Podemos usar este concepto para ajustar las ecuaciones redox.

Por ejemplo:

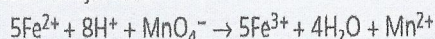


## Ejemplo resuelto

Ajusta la reacción redox entre el manganato(VII) de potasio acidificado y el sulfato de hierro(II) con el método del número de oxidación:



Ecuación ajustada:

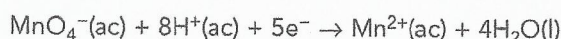




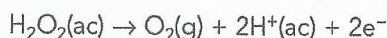
## ■ Valoraciones redox

Las valoraciones redox son similares a las valoraciones ácido-base (Capítulo 1). En las valoraciones ácido-base se produce una transferencia de uno o varios iones de hidrógeno del ácido a la base, y en las valoraciones redox se produce la transferencia de uno o más electrones de un agente reductor a un agente oxidante.

Tal y como hemos demostrado antes, una reacción redox se puede describir mediante dos semiecuaciones: en una semiecuación el agente reductor pierde electrones y en la otra semiecuación el agente oxidante gana electrones. Podemos obtener la ecuación global o estequiométrica de una valoración redox combinando las dos semiecuaciones, de manera que el número de electrones que pierde el agente reductor es igual al número de electrones que gana el agente oxidante. Por ejemplo:



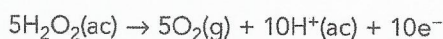
y



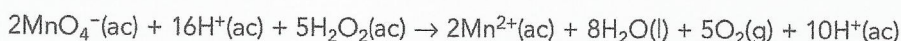
Multiplicamos la semiecuación superior por 2 y la semiecuación inferior por 5 para que las dos tengan el mismo número de electrones. Luego sumamos las dos ecuaciones y simplificamos:



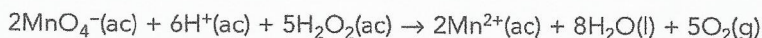
y



Las sumamos:



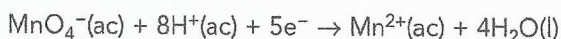
Y simplificamos los números de iones hidrógeno:



A continuación se muestran los agentes de oxidación y reducción más frecuentes que se usan en las valoraciones redox, junto con sus semiecuaciones correspondientes.

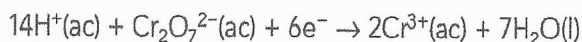
## Agentes oxidantes de valoraciones redox

### Iones manganato(VII) acidificado



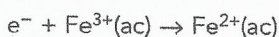
Los iones manganato(VII) son de color morado, pero su forma reducida, los iones manganeso(II), es casi incolora. Las disoluciones de manganato(VII) de potasio no son patrones primarios (Capítulo 1) porque el manganato(VII) de potasio es difícil de preparar en su estado puro y reacciona lentamente con el agua para formar óxido de manganeso(IV), sobre todo en presencia de luz.

### Iones dicromato(VI) acidificado

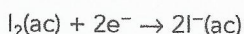


Los iones dicromato(VI) son de color naranja, pero su forma reducida, el cromo(III), es verde. Las soluciones de dicromato(VI) de potasio se pueden usar como patrones primarios.

### Iones hierro(III) o sales



### Yodo



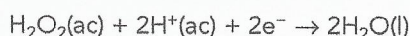
El yodo (en una disolución de yoduro de potasio) es de color pardo rojizo, pero transparente en su forma reducida como ion yoduro.



No es necesario usar indicadores en las valoraciones en las que intervienen los iones manganesato(VII), los iones dicromato(VI) o el yodo, ya que hay un cambio significativo de color. Si añadimos un ligero exceso de agente reductor en los puntos finales de estas valoraciones, se producirá un cambio de color permanente de la disolución.

Sin embargo, la sensibilidad del cambio de color del yodo suele mejorar si añadimos una disolución de almidón como indicador, ya que obtenemos un complejo coloreado negro azulado oscuro en presencia de yodo. El complejo desaparece en el punto final cuando todo el yodo se convierte en yoduro.

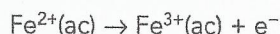
### Peróxido de hidrógeno acidificado



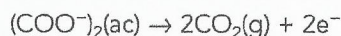
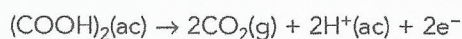
El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante de eficacia moderada; no obstante, en presencia de un agente oxidante más eficaz se le «fuerza» a actuar como agente reductor.

### Agentes reductores de las valoraciones redox

#### Sales de hierro(II) o iones hierro(II)



#### Ácido etanodioico (oxálico) e iones etanodioato (oxalato)



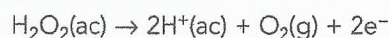
Esta reacción autocatalítica (Capítulo 16) se lleva a cabo a 80 °C, ya que a temperatura ambiente es relativamente lenta.

El ácido etanodioico (Figura 9.14) y su sal son patrones primarios y normalmente se usan para estandarizar soluciones de manganesato(VII) de potasio, es decir, para determinar su concentración con un nivel elevado de exactitud.



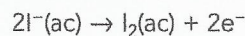
■ **Figura 9.14**  
Cristales de ácido  
etanodioico

### Peróxido de hidrógeno



Esta reacción tiene lugar cuando el peróxido de hidrógeno se encuentra en presencia de un agente oxidante más eficaz, como los iones dicromato(VI) o manganesato(VII).

### Iones yoduro

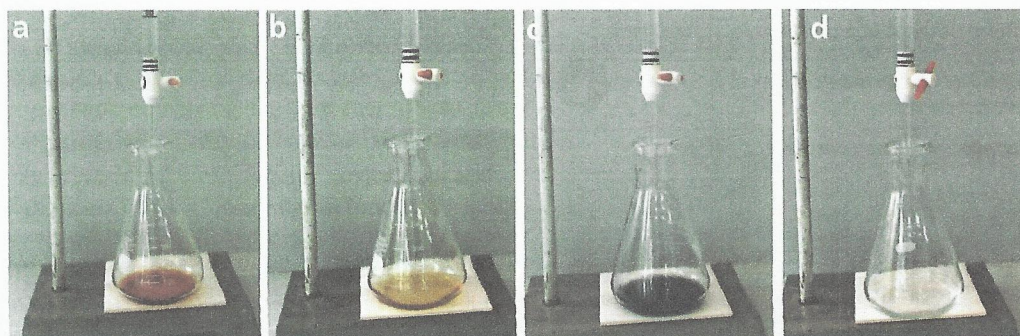


### Iones tiosulfato(VI) o tiosulfato(VI) de sodio



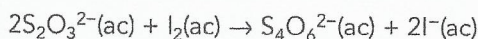
Una reacción redox frecuente es la reacción de un agente oxidante con una disolución de yoduro de potasio en exceso para formar yodo. El yodo se valora luego con la disolución de tiosulfato de sodio, para lo que se usa el almidón como indicador (Figura 9.15).

■ **Figura 9.15**  
Observación de  
diferentes colores  
durante una valoración  
de tiosulfato: a yodo  
acuoso, b adición del  
indicador, c color negro  
azulado oscuro del  
indicador con yodo  
acuoso y d el punto  
final incoloro





La ecuación global de la reacción es:



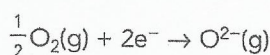
## ■ Agentes oxidantes

Un **agente oxidante** se define como una sustancia que provoca la oxidación de otras sustancias al aceptar los electrones de la sustancia a la que oxida. Los agentes oxidantes sufren un proceso de reducción.

A continuación se describen algunos agentes oxidantes frecuentes, varios ejemplos de sus reacciones y sus correspondientes semiecuaciones. La potencia de los agentes oxidantes se especifica mediante sus potenciales normales de electrodo (Capítulo 19).

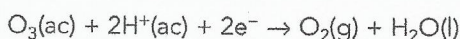
### Oxígeno

Durante la reacción en la fase gaseosa, las moléculas de oxígeno ganan electrones para formar iones óxido:

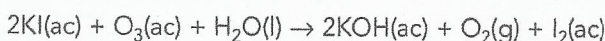


### Ozono (trioxígeno)

El ozono es un agente oxidante extremadamente potente en una disolución ácida.

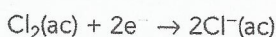


Produce yodo a partir de una disolución de yoduro de potasio alcalina o neutra:



### Cloro

Durante la reacción, las moléculas de cloro ganan electrones para formar iones cloruro:

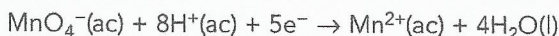


Esta reacción tiene lugar tanto en la fase gaseosa como en la disolución ácida.

Con el resto de halógenos ocurren reacciones similares, pero se observa una tendencia decreciente a medida de descendemos en el grupo.

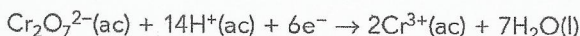
### Manganato(VII) de potasio acidificado

Durante la reacción los iones manganato(VII) de color púrpura se convierten, en condiciones fuertemente ácidas, en iones manganoso(II) de color rosa pálido.



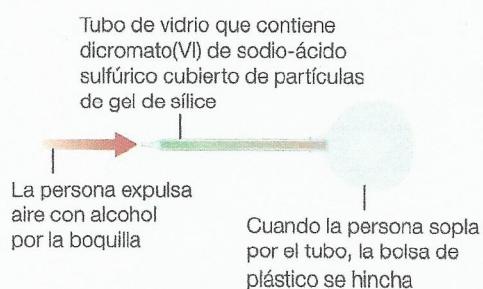
### Dicromato(VI) de potasio acuoso acidificado

Durante la reacción, la disolución de color naranja que contiene iones dicromato(VI) se convierte en una disolución que contiene iones cromo(III) de color verde.



Esta reacción y el cambio de color asociado fue la base para la fabricación del «alcoholímetro» que usaban antes los cuerpos de policía de todo el mundo para detectar y medir los niveles de alcohol en el aire que exhalan los conductores (Capítulo 23 en la página web que acompaña a este libro). Un número muy elevado de personas mueren a diario en accidentes de tráfico, muchos de los cuales se deben al consumo excesivo de alcohol.

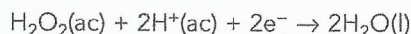
Los alcoholímetros (Figura 9.16) usan el dicromato(VI) de sodio para oxidar el alcohol presente en el aire que se exhala y convertirlo en ácido acético, ya que el dicromato(VI) de sodio cambia de color, de naranja a verde, cuando se consume en la reacción. El grado de variación del color se puede monitorizar y se emplea para determinar el nivel de alcohol en sangre de la persona que realiza la prueba.



■ Figura 9.16 Un alcoholímetro simple

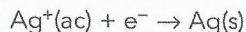


### Peróxido de hidrógeno acidificado



### Iones metálicos

Los iones metálicos o los cationes de metales no reactivos se pueden comportar como agentes oxidantes débiles, por ejemplo:

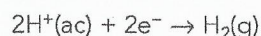


### Iones hidrógeno («protones»)

Los iones hidrógeno de las disoluciones acuosas diluidas de ácidos, por ejemplo, las reacciones entre el ácido clorhídrico y el magnesio:



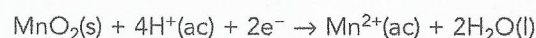
La semiecuación de la reducción del ion hidrógeno es:



Esta reacción se puede considerar una reacción de reemplazamiento en la que los iones hidrógeno se sustituyen en el ácido por átomos de magnesio.

### Óxido de manganeso(IV)

El dióxido de manganeso u óxido de manganeso(IV) en una solución ácida:



- 3 Una disolución de manganato(VII) de potasio se puede normalizar mediante una valoración en condiciones adecuadas con una disolución de óxido arsénico(III),  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Se oxidan 5 moles de óxido arsénico(III) con 4 moles de ion manganato(VII). Calcula el estado de oxidación al que se reduce el manganato(VII).
- 4 Un trozo de acero (una aleación de hierro y carbono) de 0,200 g de masa reacciona con ácido sulfúrico diluido. Para la valoración de la disolución resultante se requieren 34,00 cm<sup>3</sup> de manganato(VII) de potasio de 0,0200 mol dm<sup>-3</sup> en disolución ácida. Determina el porcentaje de la masa de hierro presente en el acero.
- 5 Determina el volumen de manganato(VII) de potasio acidificado con una concentración de 0,0200 mol dm<sup>-3</sup> que se decolora con 100,00 cm<sup>3</sup> de peróxido de hidrógeno con una concentración de 0,100 mol dm<sup>-3</sup>.  
La ecuación iónica sin ajustar es:  

$$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
 Determina el volumen (en cm<sup>3</sup>) de oxígeno gaseoso generado a temperatura y presión estándar si asumimos un comportamiento ideal.



## ■ Agua potable

En 2010, tras muchos años de conversaciones, debates y negociaciones, 122 países reconocieron formalmente en una resolución de la Asamblea General de las Naciones Unidas el «derecho al agua», que reconoce el derecho humano al acceso al agua para poder gozar de un nivel de vida adecuado. Aunque este derecho está reconocido actualmente en las leyes internacionales, no es vinculante a nivel nacional hasta que no se incorpora en la legislación de cada país.

El derecho humano al agua implica determinadas responsabilidades para los gobiernos ya que han de asegurar que la población pueda disfrutar de «agua asequible, de fácil acceso, saludable y suficiente, sin discriminación». Se espera que los gobiernos adopten las medidas necesarias para evitar el suministro de *agua contaminada* y para asegurar que no hay distinciones de acceso al agua entre los ciudadanos. Sin embargo, se estima que de los siete mil millones de personas que habitan el planeta mil millones carecen de este suministro.



Para la desinfección de las reservas de agua normalmente se utilizan agentes oxidantes como el cloro o el ozono con el fin de matar todos los patógenos microbianos (bacterias y virus). El cloro gaseoso forma ácido clórico(I), HOCl, en el agua. Los iones clorato(I),  $\text{ClO}^-$ , que se forman en el agua son los responsables de sus propiedades germicidas. El uso del cloro como desinfectante es un motivo de preocupación debido a su capacidad de oxidar otras especies y de formar, por ello, productos secundarios nocivos (por ejemplo, el triclorometano,  $\text{CHCl}_3$ )

El ozono (trioxígeno,  $\text{O}_3$ ) es mucho más reactivo que el  $\text{O}_2$ . Es un agente oxidante muy potente, el segundo de todos los elementos después del flúor. Puede oxidar muchos compuestos orgánicos y se usa comercialmente como agente blanqueador y como agente desodorizante para eliminar los malos olores. Como es un germicida potente y acaba con las bacterias patógenas (causantes de enfermedades) también se emplea para esterilizar el aire y el agua potable. El ozono normalmente se genera haciendo pasar una descarga eléctrica a través del  $\text{O}_2$  gaseoso o del aire seco.

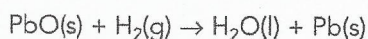
## ■ Agentes reductores

Un agente reductor se define como una sustancia que provoca la reducción de otras sustancias al donar los electrones a la sustancia a la que reduce. Los agentes reductores sufren un proceso de oxidación (Figura 9.17).

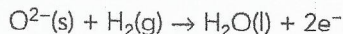
A continuación se describen algunos agentes reductores frecuentes y varios ejemplos de sus reacciones. La intensidad de los agentes reductores, al igual que la de los agentes oxidantes, se especifica mediante sus potenciales normales de electrodo (Capítulo 19).

### Hidrógeno

Por ejemplo, con el óxido de plomo(II):

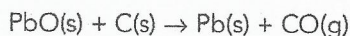


La semiecuación es:

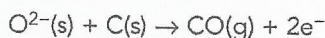


### Carbono

Por ejemplo, con el óxido de plomo(II):

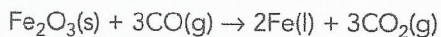


La semiecuación es:

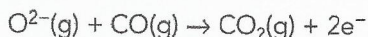


### Monóxido de carbono

Cuando el monóxido de carbono actúa como agente reductor, se genera dióxido de carbono, por ejemplo con el óxido de hierro(III) (a temperatura elevada):



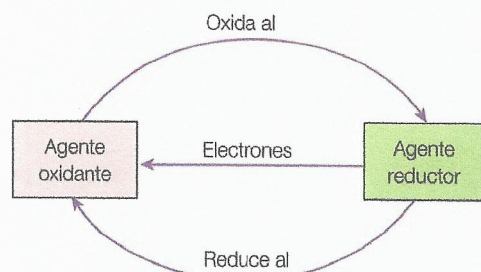
La semiecuación es:



Esta es la base de la extracción del hierro a escala industrial en los altos hornos. A temperaturas bajas el monóxido de carbono es un agente reductor más potente que el carbono, pero a temperaturas elevadas el carbono es el agente reductor más potente.

### Metales

Los metales más reactivos son agentes reductores fuertes. Por ejemplo, el cinc actúa como agente reductor con una disolución de sulfato de cobre(II) acuosa.



■ **Figura 9.17** Relación entre los agentes oxidantes y reductores



En forma iónica se puede escribir así:



después de eliminar los iones sulfato «espectadores».

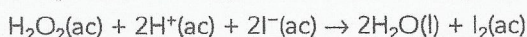
Esta y otras reacciones similares en las que intervienen metales e iones metálicos se conocen como reacciones de reemplazamiento y tienen lugar cuando un metal más reactivo reacciona con los iones de un metal menos reactivo.

### Perspectivas adicionales

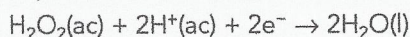
## Sustancias que pueden actuar como agentes oxidantes y como agentes reductores

Los términos agente oxidante y agente reductor, al igual que los términos ácido y base, son *términos relativos*. Un agente reductor débil puede verse «obligado» a actuar como agente oxidante en presencia de un agente reductor más potente. De forma inversa, un agente oxidante débil puede verse «obligado» a actuar como agente reductor en presencia de un agente oxidante más potente.

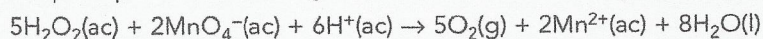
Por ejemplo, con el yoduro de potasio acuoso acidificado, el peróxido de hidrógeno actúa como agente oxidante y convierte los iones yoduro en yodo:



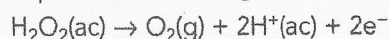
El peróxido de hidrógeno se reduce a agua durante la reacción:



Sin embargo, en presencia del manganato(VII) de potasio acidificado, un agente oxidante más fuerte que el peróxido de hidrógeno, este último se ve «obligado» a actuar como agente reductor:



El peróxido de hidrógeno se oxida en agua y oxígeno:

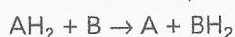


Las sustancias como el peróxido de hidrógeno, que pueden actuar como agentes oxidantes y como agentes reductores, se pueden convertir en compuestos estables que tienen estados de oxidación más altos y más bajos.

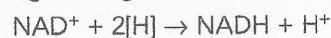
### Perspectivas adicionales

## Reacciones redox en biología

La oxidación se produce cuando se elimina hidrógeno de una molécula:



La sustancia A se ha oxidado al transferir hidrógeno a una segunda sustancia, denominada B, que actúa como portadora del hidrógeno. Las etapas de oxidación como esta son importantes en la respiración porque permiten extraer los átomos de hidrógeno de las moléculas de glucosa, al mismo tiempo que se libera energía útil. El portador de hidrógeno más importante presente en las células es el dinucleótido de nicotinamida y adenina (NAD, por sus siglas en inglés). El NAD suele estar presente en disolución en forma de  $\text{NAD}^+$ , y la forma reducida NADH se genera según la siguiente ecuación:



El NAD cede los átomos de hidrógeno a un sistema de moléculas portadoras localizadas en las mitocondrias. Al final de la cadena, los átomos de hidrógeno reaccionan con las moléculas de oxígeno para formar agua.

## Aplicación: Antioxidantes naturales y sintéticos

### Antioxidantes naturales

Un antioxidante es una sustancia, natural o sintética, que retrasa el inicio o reduce la velocidad de oxidación. Se utilizan para aumentar el periodo de conservación de los alimentos.

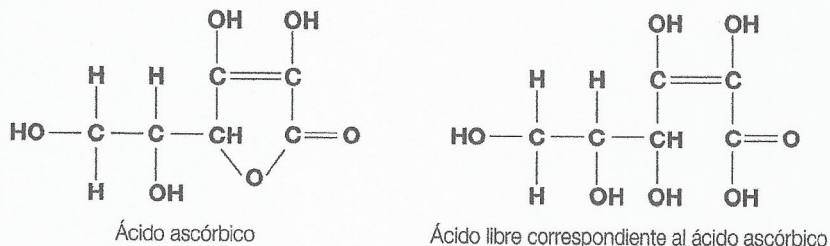
Entre los antioxidantes naturales se encuentran las vitaminas C y E, presentes en muchas plantas, como los cítricos, las verduras, los frutos secos y las semillas. Las fuentes específicas de vitamina C (ácido ascórbico) son los cítricos (naranjas, limones y limas), los pimientos verdes, el brócoli, las hortalizas de hoja verde, las fresas, la calabaza y las patatas.



La vitamina C es soluble en agua y se oxida cuando se expone al aire. La velocidad de oxidación aumenta con la temperatura y con la presencia de álcalis. La presencia de distintas oxidasas que se liberan cuando se cortan o trituran las frutas y hortalizas cataliza la oxidación de la vitamina C.

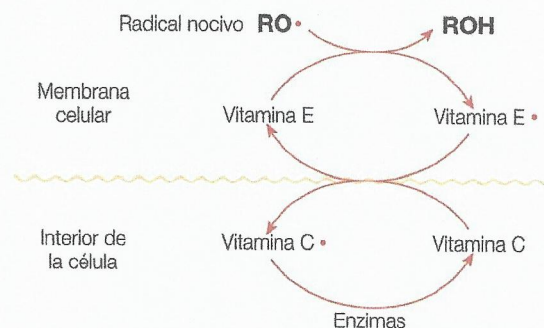
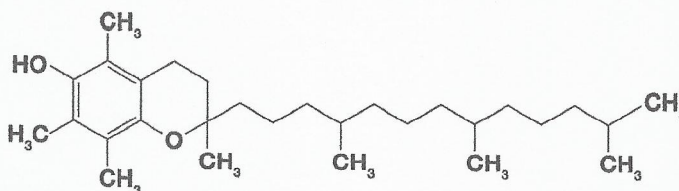
Aunque la vitamina C o ácido ascórbico (Figura 9.18), se considera un ácido, no contiene ningún grupo funcional ácido carboxílico libre. El grupo  $-\text{COOH}$  reacciona con un grupo  $-\text{OH}$  de la molécula para eliminar una molécula de agua y formar un compuesto de cadena cerrada o cíclico.

■ Figura 9.18  
Estructuras del ácido ascórbico

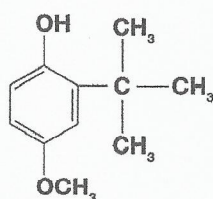


Entre las fuentes específicas de vitamina E (*alfa*-tocoferol) se encuentran las zanahorias, la calabaza, el brócoli, los boniatos, los tomates, la col rizada, el melón cantalupo, los melocotones y los albaricoques. La vitamina E (Figura 9.19) es el principal antioxidante liposoluble y se genera en las membranas celulares junto con los ácidos grasos poliinsaturados de los fosfolípidos. Los aceites vegetales (sobre todo los que son ricos en ácidos grasos poliinsaturados) son la fuente dietética más importante de vitamina E, que es un antioxidante fenólico, al igual que la mayoría de los antioxidantes.

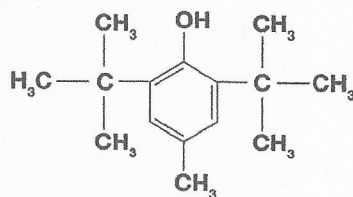
■ Figura 9.19  
Estructura esquelética de la vitamina E (*alfa*-tocoferol)



■ Figura 9.20 Acción combinada de las vitaminas E y C



■ Figura 9.21  
Estructura del 2-*tert*-butil-4-hidroxianisol (BHA)



■ Figura 9.22  
Estructura del hidroxitolueno butilado (BHT)

Se ha sugerido que el *alfa*-tocoferol y la vitamina C trabajan de forma combinada y que la vitamina C revierte al primero a su forma activa después de reaccionar con un radical (Figura 9.20).

### Antioxidantes artificiales

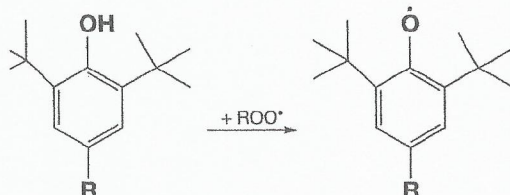
El hidroxibutilanisol (BHA, por sus siglas en inglés) (Figura 9.21) es una mezcla de dos compuestos orgánicos isoméricos, 2-*tert*-butil-4-hidroxianisol y 3-*tert*-butil-4-hidroxianisol. El anillo aromático conjugado del BHA puede eliminar los radicales libres y, por lo tanto, evitar que los radicales libres sigan reaccionando.

El hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés) (Figura 9.22) es un aditivo alimentario antioxidante. También se usa como antioxidante en cosméticos, productos farmacéuticos, combustibles para aviones, caucho y derivados del petróleo, así como en líquidos para embalsamamiento.

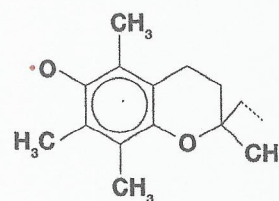
Estos dos antioxidantes sintéticos son fenoles impedidos cuyos radicales fenoxi se han estabilizado mediante impedimento estérico. Los grupos alquilo muy voluminosos evitan la propagación del radical fenoxi derivado de un fenol impedido. Tiene dos grupos alquilo muy voluminosos alrededor del centro radical del átomo de oxígeno, de modo que evita físicamente las reacciones de recombinación. En presencia de los radicales libres, la vitamina E pierde un átomo de hidrógeno de su grupo  $-\text{OH}$  simple y forma un radical fenoxi (Figura 9.24). La recombinación



de estos radicales fenoxilo está impedida por la presencia de dos grupos metilo a ambos lados del grupo fenoxilo. La vitamina E se comporta de este modo como un «fenol impedido».

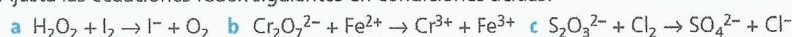


■ Figura 9.23 Un radical fenoxilo de larga vida derivado de un fenol impedido



■ Figura 9.24 Radical fenoxilo derivado de la vitamina E

6 Ajusta las ecuaciones redox siguientes en condiciones ácidas:



### Perspectivas adicionales

### Tendencias en las propiedades redox de los elementos del periodo 3

En la Tabla 9.1 se resumen las tendencias de las propiedades redox de los elementos que pertenecen al periodo 3. El cloro es un agente oxidante fuerte y oxida al resto de elementos del periodo 3. Observamos una tendencia de agente reductor fuerte a agente oxidante fuerte y esto se relaciona con un aumento de la electronegatividad (Capítulo 4), que es una medida de la capacidad que tiene un átomo para atraer un par de electrones de un enlace covalente. Debemos tener en cuenta que los números de oxidación de los no metales generalmente difieren en 2 unidades, como consecuencia «de que haya más (o menos) pares de electrones que participen en los enlaces».

Elemento	Sodio, Na	Magnesio, Mg	Aluminio, Al	Silicio, Si	Fósforo, P	Azufre, S	Cloro, Cl
Números de oxidación	solo +1	solo +2	solo +3	+4 (-4 raramente)	+5, +3, -3	+6, +4, +2, -2 [y más]	+7, +5, +3, +1, -1
Ejemplos de compuestos en estos estados de oxidación	NaBr	MgSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> SiH <sub>4</sub>	PCl <sub>5</sub> PCl <sub>3</sub> PH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> SCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S	HClO <sub>4</sub> NaClO <sub>3</sub> NaClO <sub>2</sub> NaClO HCl
Propiedades redox (todas las reacciones de los elementos son redox)	Agente reductor fuerte; químicamente se resume como $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	Agente reductor fuerte; químicamente se resume como $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	Agente reductor fuerte; químicamente se resume como $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	Normalmente un agente reductor	Normalmente un agente reductor	Un agente reductor, pero puede ser un agente oxidante con hidrógeno y metales reactivos	Un agente oxidante, sobre todo en disolución. Puede ser un agente reductor con flúor y agua
Potencial normal de electrodo E°/V	-2,71	-2,36	-1,66	—	—	—	1,36
Electronegatividad del elemento	0,9	1,3	1,6	1,9	2,2	2,6	3,2
Tipo de elemento	Metal	Metal	Metal	Metaloide	No metal	No metal	No metal

■ Tabla 9.1 Resumen de las propiedades redox de los elementos del periodo 3

El **potencial normal de electrodo** mide el poder de reducción de un elemento en una disolución acuosa en condiciones normales (Capítulo 19). Cuanto más negativo es el valor, mayor es el poder reductor del elemento considerado.

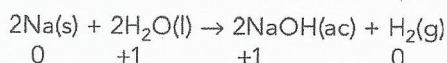




## Identificación de las especies oxidadas y reducidas, y de los agentes oxidantes y reductores, en las reacciones redox

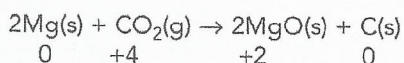
Las siguientes ecuaciones describen las reacciones redox características que presentan algunos de los elementos del periodo 3. Debemos deducir los números de oxidación para indicar la naturaleza de la reacción redox, identificar las especies oxidadas y las especies reducidas, y distinguir los agentes reductores y oxidantes.

### Sodio



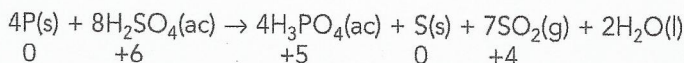
El sodio se oxida y el hidrógeno del agua se reduce. El sodio es el agente reductor y el agua es el agente oxidante.

### Magnesio

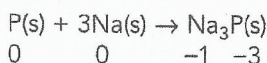


El magnesio se oxida y el carbono del dióxido de carbono se reduce. El magnesio es el agente reductor y el dióxido de carbono es el agente oxidante.

### Fósforo

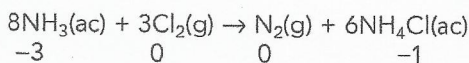


El fósforo se oxida y el azufre del ácido sulfúrico(VI) se reduce. El fósforo es el agente reductor y el ácido sulfúrico(VI) es el agente oxidante.

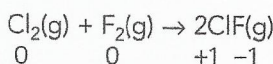


El fósforo se reduce y el sodio se oxida. El fósforo es el agente oxidante y el sodio es el agente reductor.

### Cloro



El cloro se reduce y parte del amoníaco se oxida. El cloro es el agente oxidante y el amoníaco es el agente reductor.



El cloro se oxida y el flúor se reduce. El cloro es el agente reductor y el flúor es el agente oxidante.

### Perspectivas adicionales

### Los números de oxidación y la tabla periódica

Los números de oxidación de los elementos de los compuestos generalmente aumentan de forma constante cuando nos movemos por los periodos 2 y 3 de la tabla periódica (Tabla 9.2). Por ejemplo, el número de oxidación máximo de los elementos de los óxidos aumenta de +1 en el sodio a +7 en el caso del cloro. Los elementos que no se encuentran en el bloque de transición se conocen como elementos del grupo principal.

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7

El número máximo de oxidación se corresponde con el número de electrones de la capa exterior, que intervienen en su totalidad en los enlaces del óxido más alto. El número máximo de oxidación también se corresponde con el número del grupo de la tabla periódica (Tabla 9.3) para los grupos 1 y 2, y con el número del grupo menos 10 para los grupos 13 y 17.

■ **Tabla 9.2**  
Fórmulas de los óxidos más altos (y sus números de oxidación) correspondientes a los elementos del periodo 3



■ Tabla 9.3

Disposición de los electrones y números del grupo de los elementos del periodo 3

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
2,8,1	2,8,2	2,8,3	2,8,4	2,8,5	2,8,6	2,8,7
1	2	3	4	5	6	7

El término «óxido más alto» se usa porque el fósforo, el azufre y el cloro pueden exhibir estados de oxidación más bajos: dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , (número de oxidación del azufre +4), hexaóxido de tetrafósforo,  $\text{P}_4\text{O}_6$  (número de oxidación del azufre +3) y monóxido de cloro (óxido de cloro(I)),  $\text{Cl}_2\text{O}$  (número de oxidación del cloro +1). El hexafluoruro de azufre (fluoruro de azufre(VI)),  $\text{SF}_6$ , es un compuesto estable en el que el número de oxidación del azufre es +6.

### Metales de transición

El hecho de que los metales de transición formen una gran variedad de estados de oxidación relativamente estables se debe, en parte, a la capacidad de los electrones 3d y 4s para la formación de enlaces iónicos y covalentes (Capítulo 13). En la Tabla 9.4 se recogen los estados de oxidación habituales de la primera fila de los metales de transición.

■ Tabla 9.4

Ejemplos de compuestos que muestran los estados de oxidación habituales de la primera fila de los metales de transición

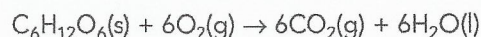
Metal bloque d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Estados de oxidación habituales	+3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +6	+2 +4 +6 +7	+2 +3	+2 +3	+2	+1 +2
Ejemplos de iones en estos estados de oxidación	$\text{Ti}^{3+}$ $\text{Ti}^{4+}$	$\text{V}^{2+}$ $\text{V}^{3+}$ $\text{VO}^{2+}$ $\text{VO}_2^+$	$\text{Cr}^{2+}$ $\text{Cr}^{3+}$ $\text{CrO}_4^{2-}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Mn}^{2+}$ $\text{Mn}^{4+}$ $\text{MnO}_4^{2-}$ $\text{MnO}_4^-$	$\text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$ $\text{Co}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^+$ $\text{Cu}^{2+}$

El escandio (al inicio de la primera fila de bloque d) y el cinc (al final de esta fila) muestran un único estado de oxidación estable en sus compuestos, +3 ( $\text{Sc}^{3+}$ ) y +2 ( $\text{Zn}^{2+}$ ), respectivamente. Observa que los estados de oxidación más bajos se corresponden con los iones simples o atómicos, por ejemplo,  $\text{Mn}^{2+}$  (+2), mientras que los estados de oxidación más elevados corresponden a los oxoaniones enlazados mediante enlace covalente, por ejemplo,  $\text{MnO}_4^-$  (+7).

## ■ Aplicación de las reacciones redox

### Respiración aeróbica

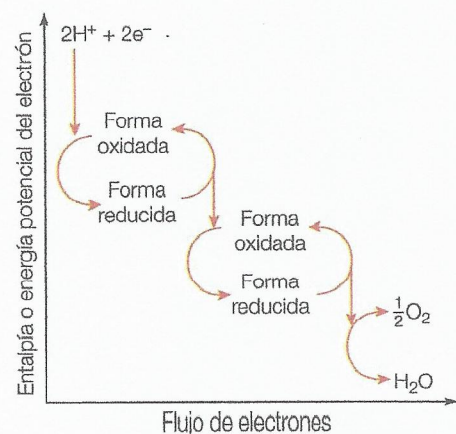
Podemos representar la respiración aeróbica de la glucosa con la ecuación global siguiente:



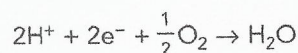
Esta respiración tiene lugar en el interior de las mitocondrias de las células animales y vegetales y consta de una serie compleja de reacciones redox en las que se produce transferencia de electrones.

En las células se aplican los principios de las pilas electroquímicas para generar energía. La respiración es una reacción compleja en varias fases controlada por las enzimas. La energía que contienen los enlaces de la glucosa y el oxígeno se usa para generar una diferencia de protones ( $\text{H}^+$ ) en el interior de la membrana de la mitocondria. La energía potencial se usa luego para formar ATP, un sistema de almacenamiento de energía a corto plazo.

Las especies redox que intervienen en las fases de la transferencia electrónica forman parte de la cadena de transporte de electrones (Figura 9.25) localizada en la membrana interna mitocondrial. Son proteínas que transfieren los electrones de una proteína a otra, y en cada transferencia se usa parte de la energía para desplazar los protones a través de la membrana celular. La reacción que se ocupa en último término de la cadena de transporte de electrones es la oxidación de las moléculas de hidrógeno para formar moléculas de agua.



■ Figura 9.25 Cadena de transporte de electrones







■ **Figura 9.26** Vehículos eléctricos en Camboya



## Baterías

Una batería simple es una pila voltaica que se usa como fuente de energía. Algunos tipos de baterías, como las baterías de los coches, constan de varias pilas voltaicas en serie, de modo que al combinar los potenciales de las pilas individuales se obtiene una diferencia de potencial (voltaje) elevada en los bornes de la batería. Hay dos tipos de baterías: las pilas primarias, que no se pueden recargar, y las pilas secundarias (Figura 9.26), que son recargables. La batería de pilas secas es un ejemplo de pila primaria, mientras que las baterías de plomo-ácido, las baterías de ion-litio y las baterías de níquel-cadmio (Ni-Cd) son ejemplos de pilas secundarias (Capítulo 24 en la página web que acompaña a este libro). Una pila de combustible es una pila electroquímica cuyo diseño permite el suministro continuo de los reactivos, normalmente gases. Esto hace posible que la pila de combustible suministre corriente eléctrica de forma ininterrumpida y que no haga falta recargarla.

## Células solares



■ **Figura 9.27** Placas solares en la azotea de un bloque de pisos de protección oficial en Singapur



La mayoría de las necesidades de electricidad de nuestro planeta se cubren con la quema de combustibles de origen fósil, con el calor generado por reactores nucleares o con energía hidroeléctrica, y todo ello tiene consecuencias medioambientales. Los combustibles de origen fósil generan dióxido de carbono, que contribuye al efecto invernadero y al cambio climático. Muchos de estos combustibles, sobre todo el carbón, contienen azufre, que origina emisiones de dióxido de azufre y lluvia ácida (Capítulo 8).

La Tierra recibe en dos días más energía en forma de energía solar que la que se encuentra almacenada en todos los recursos energéticos conocidos. Las células solares (Figura 9.27) se usan para convertir la energía solar o radiante en energía eléctrica. Algunas de estas células constan de dos capas de silicio unidas. Una de las capas se dopa con una pequeña cantidad de arsénico o fósforo y se denomina silicio tipo n. Cada uno de los átomos de estos elementos del grupo 15 libera un electrón adicional en la red de silicio, por lo que se transforma en conductor. La otra capa, que se dopa con átomos de boro, se denomina silicio tipo p y tiene un déficit de electrones (un exceso de «huecos» de electrones). La célula se conecta a un circuito externo (cableado) y los electrones (corriente) circulan del tipo n al tipo p, de modo que se establece un equilibrio con una diferencia de potencial (voltaje) entre las dos capas. Cuando la luz solar interactúa con la superficie de las celdas, se rompe el equilibrio y los electrones se desplazan del tipo p al tipo n. Los electrones vuelven a la capa del tipo p a través del circuito externo y generan corriente eléctrica (véase el Capítulo 24 en la página web que acompaña a este libro).

## Decoloración del cabello

El cabello está compuesto principalmente por una proteína fibrosa conocida como queratina. Sin embargo, el color natural del cabello depende de la presencia de otras dos proteínas, la eumelanina y la feomelanina. Según la proporción y la cantidad de estas proteínas que tenga el cabello, sus tonos pueden variar desde el rojo, el gris y el rubio hasta el negro puro. La ausencia de alguna de las dos proteínas provoca las canas o el cabello gris asociados a la edad avanzada.

La decoloración del cabello es una reacción química irreversible con la que se aclara su tono al eliminar químicamente el color de cada cabello. Se realiza con un agente oxidante fuerte, normalmente una disolución alcalina de peróxido de hidrógeno, que provoca la decoloración de las proteínas de la melanina, aunque estas siguen presentes en el cabello. El cabello decolorado suele tener un color amarillo debido al tono natural de la proteína principal que tiene la queratina y que ya no queda oculta por la melanina. La decoloración con peróxido de oxígeno es un proceso complejo, que se acelera en presencia de la radiación ultravioleta y los iones cobre(II), lo que sugiere que tiene lugar un proceso de tipo Fenton (véase el Capítulo 22 en la página web que acompaña a este libro).



El cambio permanente del color del cabello conlleva una ruta química más compleja en la que inicialmente se usa amoníaco para abrir químicamente la capa más externa del cabello (la cutícula). Luego se emplea peróxido de hidrógeno para oxidar la melanina y, al igual que ocurre en la decoloración, eliminar el color natural del cabello.

## Blanqueador de uso doméstico (lejía)

El cloro gaseoso es moderadamente soluble en agua y reacciona con ella para formar una mezcla de ácido clórico(I) y ácido clorhídrico:





Esto se conoce como agua de cloro y es un agente blanqueador moderado. Cuando el cloro se disuelve en una solución alcalina, las moléculas de ácido clórico(I) se desprotonan y el equilibrio se desplaza hacia el lado derecho, lo que permite aislar los compuestos que contienen iones clorato(I).



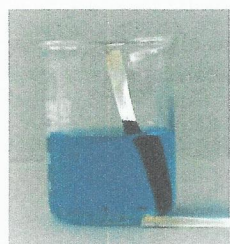
El agente blanqueador de uso doméstico (lejía) consiste en una solución alcalina de clorato(I) de sodio. Es un agente oxidante y blanqueador fuerte que actúa como agente blanqueador cuando reacciona con ciertos grupos químicos de los compuestos coloreados denominados cromóforos. Cuando sus enlaces se rompen, la molécula se transforma en otra sustancia que no contiene cromóforos o bien contiene un cromóforo que no absorbe la luz visible.

### Coloración parduzca de los alimentos por oxidación



■ **Figura 9.28** Coloración parduzca de la manzana debida a la oxidación controlada por enzimas

Cuando pelamos frutas o verduras, se liberan las enzimas presentes en los tejidos vegetales. En presencia del oxígeno del aire, la enzima oxidasa polifenol (fenolasa) cataliza una fase de la conversión de los compuestos fenólicos vegetales en melaninas de color marrón. Esta reacción, conocida como oxidación enzimática (Figura 9.28), se produce de inmediato a temperatura ambiente cuando el valor del pH oscila entre 5 y 7. La presencia de hierro y cobre aumentará la velocidad de reacción. Cuando el tejido vegetal se golpea o se daña, la estructura celular se altera y permite que el contenido entre en contacto con el oxígeno. Eso conlleva la coloración parduzca del tejido de la fruta cruda, aunque también contribuye al color y aroma del café, el té, las uvas pasas y el cacao. La oxidación controlada por las enzimas se puede ralentizar con el uso de iones sulfito (iones sulfato(VI)), ácido ascórbico (vitamina C) y ácido acético (vinagre).



■ **Figura 9.29** Reacción entre iones cinc e iones cobre(II) para formar iones cinc y átomos de cobre

### ■ Reacciones de los metales con iones metálicos en disolución

Ya hemos explicado que los metales suelen actuar como agentes reductores y que cuanto mayor es la reactividad química del metal, mayor es su capacidad de provocar una reducción. Mediante una serie de experimentos simples con metales y con las soluciones acuosas de sus iones (Figura 9.29), podemos ordenar fácilmente un grupo de metales según su reactividad, y por tanto su poder reductor.

En la tabla siguiente se recoge la serie de actividades establecidas mediante esta aproximación para el cobre, el plomo, el hierro, el magnesio, el cinc y el estaño. Se llenan las probetas con un volumen pequeño de las soluciones acuosas siguientes (todas con la misma concentración): nitrato de cobre(II), nitrato de plomo(II), sulfato de hierro(II), nitrato de magnesio, nitrato de cinc y cloruro de estaño(II). (Los iones nitrato, sulfato y cloruro son iones «espectadores» y no intervienen en ninguna de las reacciones que tienen lugar. Estas disoluciones se pueden considerar, por lo tanto, disoluciones acuosas de los iones metálicos.)

En cada una de estas disoluciones se coloca una muestra pequeña de cinta de magnesio recién limpia. Se observa la superficie del magnesio durante varios minutos para detectar cualquier cambio de color, lo que sería indicativo de una reacción química.

El proceso se repite luego, a su vez, con disoluciones acabadas de preparar y muestras de otros metales en lugar de magnesio. Hemos tabulado los resultados: la marca de verificación indica que se ha producido una reacción, mientras que la cruz indica que no ha tenido lugar ninguna reacción observable (Tabla 9.5).

■ **Tabla 9.5**  
Resumen de los resultados de una serie de reacciones entre algunos metales seleccionados y sus iones

Ion en disolución/ Metal	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$	$\text{Pb}^{2+}(\text{ac})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	$\text{Mg}^{2+}(\text{ac})$	$\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$	$\text{Sn}^{2+}(\text{ac})$
Cobre	X	X	X	X	X	X
Plomo	✓	X	X	X	X	X
Hierro	✓	✓	X	X	X	✓
Magnesio	✓	✓	✓	X	✓	✓
Cinc	✓	✓	✓	X	X	✓
Estaño	✓	✓	X	X	X	X



Metal	Número de reacciones de reemplazamiento
Mg	5
Zn	4
Fe	3
Sn	2
Pb	1
Cu	0

■ **Tabla 9.6** Una serie de actividad de algunos metales seleccionados según las reacciones de reemplazamiento

Cada marca de verificación representa una reacción química y si sumamos el número de reacciones que ha generado cada uno de los metales, tal como se muestra en la Tabla 9.6, se puede crear una serie de actividad.

En la parte superior de la **serie de actividad** o **reactividad** los metales se vuelven cada vez más reactivos químicamente y aumenta su poder reductor, o capacidad para donar electrones.

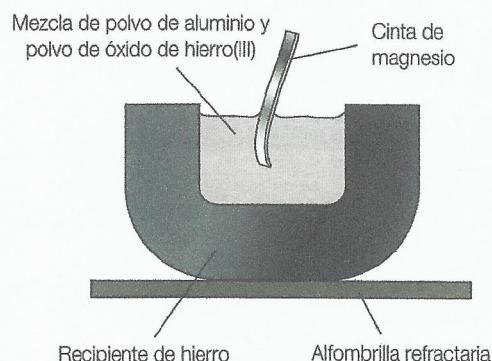
Las reacciones que tienen lugar, y que en la Tabla 9.5 se indican con una marca de verificación, se conocen como **reacciones de reemplazamiento** porque en ellas un metal más reactivo reemplaza, o «expulsa» a un metal menos reactivo de su sal. Podemos escribir las fórmulas, las reacciones iónicas y las semiecuaciones de todas las reacciones de reemplazamiento, por ejemplo:

Ecuación de la fórmula:  $\text{Mg(s)} + \text{CuSO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{MgSO}_4(\text{ac}) + \text{Cu(s)}$

Reescritura en forma iónica:  $\text{Mg(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{Cu(s)}$

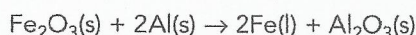
Cancelación de iones espectadores:  $\text{Mg(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu(s)}$

Reescritura como semiecuaciones:  $\text{Mg(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-$   
 $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$



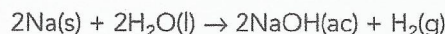
■ **Figura 9.30** Aparato para la mezcla de una reacción termita

También podemos llevar a cabo reacciones de reemplazamiento en estado sólido usando muestras en polvo de metales y compuestos metálicos. Por ejemplo, si calentamos a la vez óxido de hierro(III) y aluminio, se produce una reacción muy exotérmica conocida como reacción termita en la que se forma óxido de aluminio y hierro fundido (Figura 9.30).

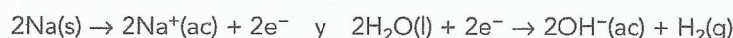


La reacción termita (Figura 9.31) tiene lugar porque el aluminio es un agente reductor más potente que el hierro y tiene una tendencia mayor a perder sus electrones.

Algunos metales reaccionan con el agua y se pueden considerar reacciones de reemplazamiento porque se reemplaza el hidrógeno del agua. Por ejemplo, la reacción entre el sodio y el agua:



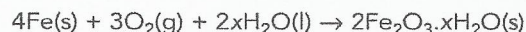
Las semiecuaciones más importantes son:



## Corrosión y galvanización

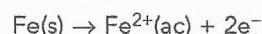
### Oxidación del hierro

El proceso de oxidación del hierro requiere la presencia de agua líquida y oxígeno. Esta es la ecuación aproximada que lo describe:



donde el número de moléculas de agua presentes en la oxidación del hierro es incierto o variable.

Con un clavo de acero al que le hemos añadido una gota de indicador ferroxilo (Figura 9.32) observamos los dos aspectos electroquímicos destacables de esta reacción redox. Se forma una masa azul que demuestra la presencia de iones hierro(II). Este proceso anódico es la oxidación de los átomos de hierro en iones hierro(II):

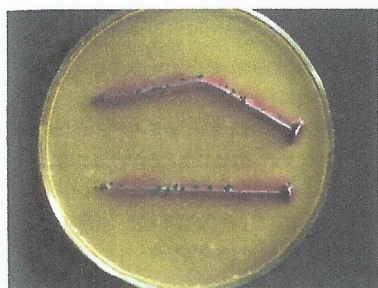


El color rosa indica la presencia de iones hidróxido. El proceso catódico es la reducción de moléculas de oxígeno:



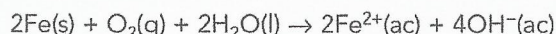
■ **Figura 9.31** Experimento de reacción termita





■ **Figura 9.32** Un clavo oxidado en presencia de indicador ferroxilo (una mezcla acuosa de hexacianoferrato(III) de potasio y fenolftaleína)

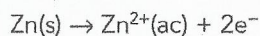
Si combinamos estas dos semiecuaciones y multiplicamos la primera por 2, obtenemos la ecuación iónica siguiente:



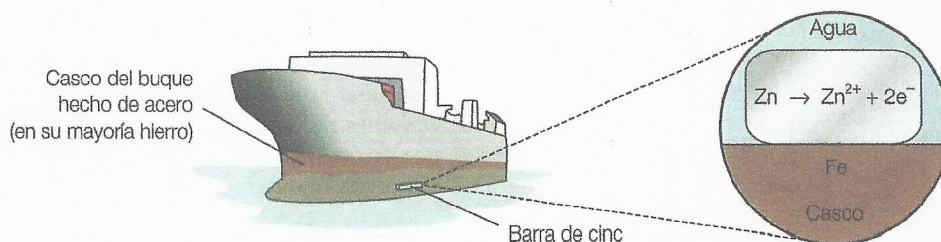
El hidróxido de hierro(II) que se forma por precipitación, se oxida rápidamente en condiciones básicas para formar óxido de hierro(III) hidratado, de color marrón rojizo. Este óxido es lo que denominamos herrumbre y representamos con la fórmula  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . La herrumbre se descascarilla de la superficie del hierro, en parte porque su densidad es inferior a la del hierro y en parte porque se adhiere débilmente al hierro que hay debajo, con lo que se expone más superficie del metal y el proceso de oxidación sigue su curso.

Cualquier capa impermeable protege al hierro de la oxidación, pero la protección que ofrecen las pinturas y otros materiales de uso generalizado tiene una duración limitada debido a factores como la degradación física, el deterioro químico y la exposición a la intemperie. Por este motivo, los métodos alternativos para la protección contra la oxidación se basan en los principios electroquímicos.

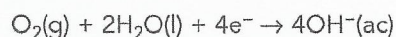
Las cañerías de hierro, los buques y los tanques subterráneos normalmente se protegen con un bloque de magnesio o cinc (Figura 9.33). El bloque de magnesio (o cinc) se une eléctricamente al objeto de hierro y como el magnesio (o el cinc) tiene una serie de actividad más elevada (potencial de oxidación del electrodo positivo más alto) que el hierro, se oxida antes que este (se «sacrifica» por el hierro). En este método el objeto de hierro actúa como cátodo. El uso de bloques de cinc en el casco de un buque es un ejemplo de método sacrificial. Como el cinc es más reactivo que el hierro, se oxida para formar iones cinc:



■ **Figura 9.33** Protección sacrificial de un buque de hierro

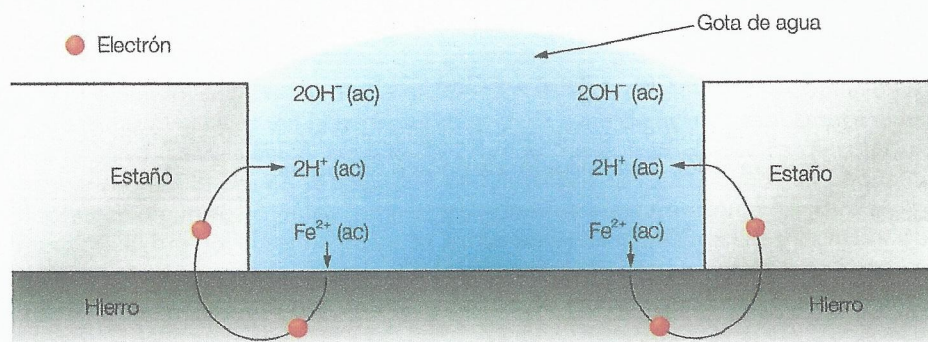


Los electrones liberados reducen las moléculas de oxígeno disuelto y forman iones hidróxido,  $\text{OH}^-\text{(ac)}$ :



El recubrimiento de estaño de las latas que se usan en la industria alimentaria es otro ejemplo de protección electroquímica. El estaño tiene mayor tendencia a reaccionar con el oxígeno húmedo y, por lo tanto, protege la superficie del hierro. Sin embargo, el recubrimiento con estaño tiene un inconveniente, ya que se raya con facilidad y deja el hierro al descubierto, de modo que la lata se oxida con mucha rapidez. Lo que ocurre es que una vez que el hierro entra en contacto con el aire húmedo, ofrece protección sacrificial al estaño, que es menos reactivo. Para la protección de las latas se usa estaño porque el cinc contaminaría los alimentos.

■ **Figura 9.34** Si el estañado se daña, aumenta la velocidad de oxidación del hierro

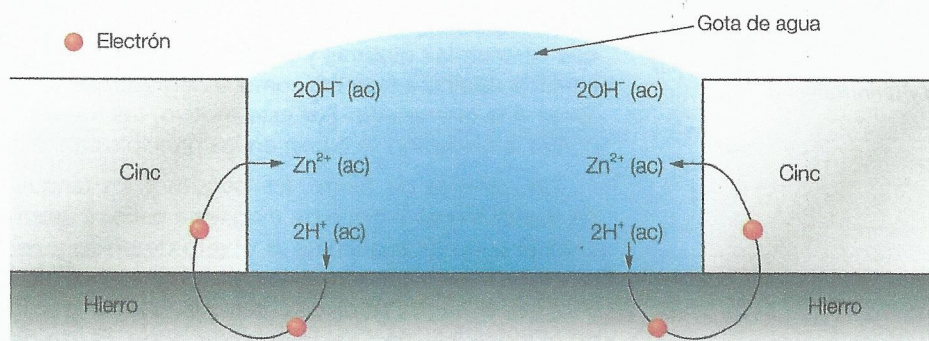




## Galvanización

El hierro galvanizado es hierro que se protege con una capa de cinc para evitar su oxidación. Esta protección se consigue, principalmente, porque en la pila electroquímica que se forma en la galvanización (Figura 9.35), el cinc es el metal que se oxida preferentemente. El cinc está situado por encima del hierro en la serie de actividad. Sin embargo, si al mismo tiempo no tiene lugar ninguna otra reacción, todo el cinc se oxida y comienza el proceso de oxidación del hierro. El hidróxido de cinc generado reacciona con el dióxido de carbono del aire y forma una capa de carbonato de cinc, un compuesto que se adhiere firmemente al hierro para darle mayor protección.

**Figura 9.35**  
El recubrimiento con placas de cinc evita una mayor corrosión del hierro



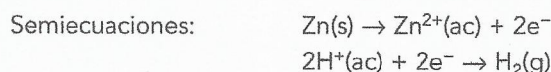
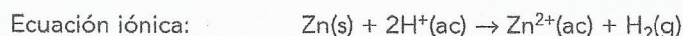
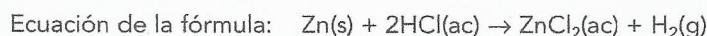
Litio  
Cesio  
Rubidio  
Potasio  
Bario  
Estroncio  
Calcio  
Sodio  
Magnesio  
Berilio  
Aluminio  
(Carbono)  
Cinc  
Cromo  
Hierro  
Cadmio  
Cobalto  
Níquel  
Estaño  
Plomo  
(Hidrógeno)  
Antimonio  
Arsénico  
Bismuto  
Cobre  
Plata  
Paladio  
Mercurio  
Platino  
Oro

## ■ Uso de la serie de actividad

Cuando disponemos los metales en una serie de actividad (como la que se muestra a la izquierda), su ordenación es muy parecida a la disposición que hacemos basándonos en los potenciales normales de electrodo (Capítulo 19).

La posición del aluminio puede resultar sorprendente porque la experiencia cotidiana sugiere que el aluminio es un metal relativamente no reactivo que no sufre corrosión. La baja reactividad aparente del aluminio se explica por la presencia de una capa protectora muy fina de óxido de aluminio en la superficie metálica que evita que el metal que hay debajo se siga oxidando.

La inclusión de los no metales carbono e hidrógeno amplía la utilidad de la serie de actividad. En estas reacciones el hidrógeno se comporta como un metal, dado que las disoluciones acuosas de los ácidos contienen iones hidrógeno con carga positiva (cf. iones positivos de los metales en sales). Los metales situados por encima del hidrógeno, por ejemplo el cinc, sustituyen el hidrógeno de los ácidos diluidos, pero los metales situados por debajo, por ejemplo el cobre, no sustituyen el hidrógeno de los ácidos diluidos.



Los metales situados por encima del carbono en la serie de actividad, como el sodio y el aluminio, no se pueden producir mediante la reducción de óxidos metálicos con carbono, sino que se debe usar la electrolisis. Los metales situados por debajo del carbono, como el hierro y el cinc, sí se pueden producir por reducción de óxidos metálicos con carbono.



En la Tabla 9.7 se resumen las reacciones de algunos metales seleccionados con sus iones, agua (Figura 9.36), ácido diluido, carbono e hidrógeno.

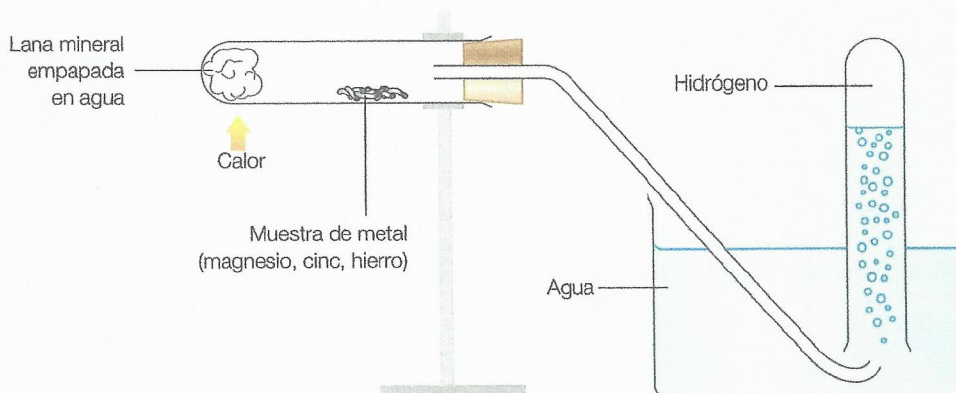
**■ Serie de actividad de los metales**



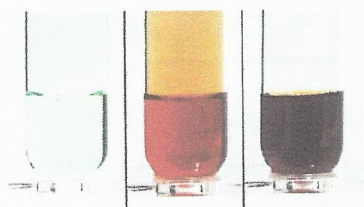
■ **Tabla 9.7**  
Serie de actividad  
de algunos metales  
seleccionados

Serie de reactividad	Reacción con ácido diluido	Reacción con aire/oxígeno	Reacción con agua	Facilidad de extracción
Potasio (K)	Produce H <sub>2</sub> con vigor decreciente	Se quema con mucha intensidad y actividad	Produce H <sub>2</sub> con vigor decreciente con agua fría	Difícil de extraer
Sodio (Na)				
Calcio (Ca)				
Magnesio (Mg)				
Aluminio (Al)	No reacciona con ácidos diluidos	Se quema para formar un óxido con vigor decreciente	Reacciona con el vapor con vigor decreciente	Más fácil de extraer
Cinc (Zn)				
Hierro (Fe)				
Plomo (Pb)				
Cobre (Cu)				
Plata (Au)				
Oro (Au)				
Platino (Pt)				
		No reacciona		Se encuentra en forma de elemento (nativo)

■ **Figura 9.36**  
Aparato utilizado para probar la acción del vapor en un metal



Las reacciones de reemplazamiento (Figura 9.37) también tienen lugar con los metales, sobre todo los halógenos, donde un halógeno más reactivo sustituye a un halógeno menos reactivo de uno de sus compuestos (Capítulo 3). Si elaboramos una serie de actividad para los halógenos, veremos que se corresponde con las posiciones de los elementos de la tabla periódica:

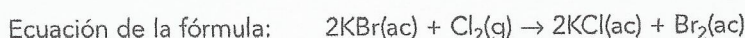


■ **Figura 9.37** Reacciones de reemplazamiento de halógenos

Flúor  
Cloro  
Bromo  
Yodo

A medida que nos desplazamos hacia arriba en la serie de actividad los halógenos se vuelven cada vez más reactivos químicamente y aumenta su poder oxidante, o capacidad para recibir electrones y formar iones haluro.

Por ejemplo, cuando añadimos gas de cloro o agua de cloro a una disolución acuosa de bromuro de potasio, el cloro (en la parte superior de la serie de actividad) sustituye al bromo que es menos reactivo. La disolución incolora de bromuro de potasio se vuelve de color naranja cuando se genera bromo. El bromo se identifica con más facilidad si añadimos un pequeño volumen de un disolvente orgánico no polar, como el tetraclorometano (tetracloruro de carbono), a la mezcla de la reacción. El bromo, al ser no polar, se introduce en la capa orgánica y es más visible debido a que su concentración es más elevada. Podemos escribir las ecuaciones de las fórmulas, las ecuaciones iónicas y las semiecuaciones de esta reacción de reemplazamiento, por ejemplo:





Reescritura en forma iónica (ignoramos cualquier reacción entre los halógenos y el agua):



Cancelación de iones espectadores:  $2\text{Br}^-(\text{ac}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{Br}_2(\text{ac})$

Reescritura como semiecuaciones:

$$2\text{Br}^-(\text{ac}) \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Br}_2(\text{ac})$$

$$2\text{e}^- + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$$

Podemos observar que los iones bromuro se han oxidado y el cloro se ha reducido. El cloro se comporta como un agente oxidante y los iones bromuro como un agente reductor. Si la disolución de yoduro se añade a la disolución de bromuro de potasio, no se produce obviamente ninguna reacción porque el yodo se encuentra por debajo del bromo en la serie de actividad y, por tanto, es un agente oxidante menos potente.

La reactividad, y por consiguiente el poder oxidante, de los halógenos está relacionada con el tamaño de sus átomos (Capítulo 3). Cuando los átomos de halógeno aumentan de tamaño, el núcleo ejerce cada vez menos atracción electrostática sobre los electrones de la capa más exterior y se vuelve gradualmente menos capaz de atraer otro electrón para completar su capa más externa. Este es el motivo por el que el poder de oxidación de los halógenos disminuye del flúor al yodo.

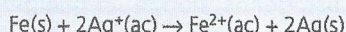
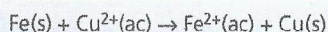
De forma inversa, los iones haluro de mayor tamaño, como el yodo, ejercen una fuerza de atracción electrostática más débil sobre los electrones de su capa más externa, en comparación con los iones haluro más pequeños como el flúor. En consecuencia, los iones yoduro abandonan sus electrones adicionales con gran facilidad: se oxidan fácilmente. Los iones fluoruro más pequeños ejercen fuerzas de atracción electrostáticas más intensas sobre los electrones más externos y se oxidan con mucha menos facilidad.

### Ejemplo resuelto

Para poder determinar la posición de tres metales en una serie de actividad, se colocan en diferentes disoluciones acuosas de iones metálicos. En la siguiente tabla se indica si se produce o no una reacción

	$\text{Ag}^+(\text{ac})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$
$\text{Ag}(\text{s})$	—	No hay reacción	No hay reacción
$\text{Cu}(\text{s})$	Hay reacción	—	No hay reacción
$\text{Fe}(\text{s})$	Hay reacción	Hay reacción	—

Escribe las ecuaciones de las tres reacciones que tienen lugar. Usa esta información para ordenar los metales plata, cobre y hierro en una serie de reactividad en la que el agente reductor más fuerte ocupe la primera posición, y explica tu razonamiento.



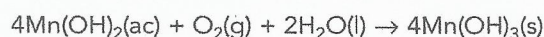
El hierro es un agente reductor más fuerte que el cobre y/o la plata, mientras que el hierro es el más reactivo, ya que puede reducir o reemplazar tanto los iones cobre(II),  $\text{Cu}^{2+}$ , como los iones plata(I),  $\text{Ag}^+$ ;

El cobre es un agente reductor más fuerte que la plata pero no más que el hierro. El cobre está en medio (de los tres metales), ya que puede reducir o reemplazar los iones plata(I),  $\text{Ag}^+$ , pero no los iones hierro(II),  $\text{Fe}^{2+}$ .

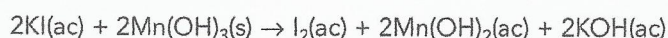
## El método de Winkler

Los peces pueden vivir en el agua gracias al oxígeno que lleva disuelto, de ahí que sea importante realizar el seguimiento de la concentración del oxígeno disuelto. Si esta es menor de  $5 \text{ mg dm}^{-3}$ , la mayoría de las especies no pueden sobrevivir.

Uno de los métodos más precisos para medir las concentraciones del oxígeno disuelto en el agua es el método de Winkler. En condiciones alcalinas los iones manganeso(II) se oxidan rápidamente en manganeso(III) debido al oxígeno disuelto y se genera un precipitado de color marrón claro de hidróxido de manganeso(III),  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ :

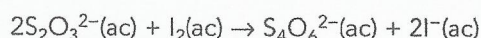


Se agita una muestra de agua de río o arroyo con un exceso de iones manganeso(II) alcalinos, y el precipitado de color marrón claro resultante se hace reaccionar con un exceso de yoduro de potasio, que se oxida a yodo:





A continuación se calcula la cantidad de yoduro mediante una valoración con tiosulfato de sodio de concentración conocida. Se usa almidón para visualizar el punto final.



### Aplicación del método de Winkler para calcular la demanda de oxígeno biológico

Para tratar de esta manera una muestra de agua de río de  $25,0 \text{ cm}^3$  necesitamos  $25,0 \text{ cm}^3$  de una disolución de tiosulfato de sodio de  $0,00100 \text{ mol dm}^{-3}$ . Calcula la concentración del oxígeno disuelto en miligramos por decímetro cúbico ( $\text{mg dm}^{-3}$ ).

$$\text{Cantidad de } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \frac{25,0 \text{ cm}^3}{1000} \times 0,00100 \text{ mol dm}^{-3} = 2,50 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Esta cantidad reacciona con  $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol}$  de yodo, que se forma a partir de  $2,50 \times 10^{-5} \text{ mol}$  de  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ . Se forman  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$  de  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  a partir de  $6,25 \times 10^{-6} \text{ mol}$  de  $\text{O}_2$ .

Masa de  $\text{O}_2 = 6,25 \times 10^{-6} \times 32 = 0,200 \text{ mg}$  en  $25,0 \text{ cm}^3$  de agua.

Por lo tanto, la concentración de  $\text{O}_2 = 8,00 \text{ mg dm}^{-3}$ .

## 9.2 Pilas electroquímicas

*En las pilas voltaicas la energía química se convierte en energía eléctrica y en las pilas electrolíticas la energía eléctrica se convierte en energía química*

### ■ Antecedentes de física

Hay una estrecha relación entre la química y la electricidad. Es la atracción de las cargas eléctricas opuestas lo que retiene a los electrones en los átomos (Capítulo 2). Esta atracción también es la base de los enlaces químicos y las fuerzas intermoleculares (Capítulo 4). La electrolisis y las pilas voltaicas («baterías» simples) (Capítulo 19) forman parte de una rama de la química denominada electroquímica.

### Carga eléctrica

Hay dos tipos de carga eléctrica: positiva y negativa. Las cargas de igual signo se repelen, de modo que una superficie cargada negativamente repele un ion negativo, mientras que las cargas de distinto signo se atraen, de forma que una superficie cargada positivamente atrae un ion negativo. La carga eléctrica se mide en **culombios** y su símbolo es C. Un electrón tiene una carga de  $1,6 \times 10^{-19}$  culombios. En un circuito eléctrico la carga eléctrica circula por el hilo conductor y esta carga la transportan los electrones, que por lo tanto circulan del borne negativo al positivo.

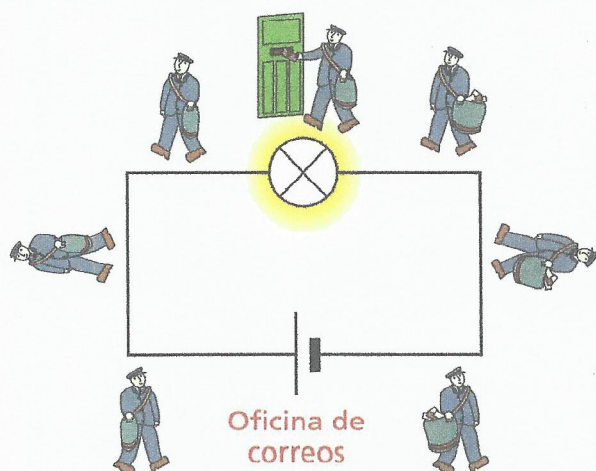
### Corriente eléctrica

La **corriente** es el flujo de carga eléctrica por unidad de tiempo a través de un circuito. Se mide en **amperios** (A). Una corriente elevada se puede generar por una cantidad elevada de carga que se desplaza lentamente o una cantidad pequeña de carga que se desplaza rápidamente. Una corriente de un amperio es el flujo de una carga de un culombio por segundo.

### Diferencia de potencial

La corriente eléctrica circula por un circuito si hay una diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos del circuito. Este concepto es similar al hecho de hacer rodar una bola por una rampa: en la parte superior de la rampa tiene una energía potencial elevada mientras que en la parte inferior tiene menos energía potencial. Esta diferencia de potencial proporciona energía eléctrica a la carga; se mide en **voltios**, su símbolo es V y se denomina generalmente voltaje.

Un voltio proporciona a una carga de un culombio una energía de un julio. La carga transfiere posteriormente la energía en otras formas, por ejemplo, calor, luz o energía química (en una batería recargable). La carga no se usa, sencillamente se desplaza por el circuito transportando energía. Se puede crear una analogía con un cartero (carga), que recoge las cartas (energía) en la oficina de correos (fuente de alimentación o batería), las reparte (transfiere su energía) mientras hace su ruta y posteriormente vuelve a la oficina para recoger más cartas (Figura 9.38).



■ Figura 9.38 Modelo de un circuito eléctrico que muestra el flujo de electrones



### Enlace con la teoría del conocimiento

*¿Es la energía únicamente un concepto abstracto que se usa para justificar por qué determinados tipos de cambios están siempre asociados entre sí? ¿Son reales ciertos conceptos como la energía?*

«Es importante darse cuenta de que en la física actual no sabemos lo que es la energía. No tenemos un modelo de energía formada por pequeñas gotas de un tamaño definido. No es así. Sin embargo, hay fórmulas para calcular cierta cantidad numérica, y cuando las sumamos todas el resultado es «28» (siempre el mismo número). Es algo abstracto en el sentido que no nos indica el mecanismo o las razones para las diversas fórmulas». Una cita del físico Richard Feynman.

Con estas palabras Feynman da a entender que los físicos pueden definir cantidades en mecánica clásica como la energía cinética de una partícula y la energía potencial de un par de partículas. Es decir, se pueden definir los tipos concretos de energía y, en un sistema aislado, su suma es una constante, pero todo ello no nos dice lo que es la energía, aunque sí nos indica que para determinados tipos de energía existe una ley de conservación (Capítulo 5). (Existe una afirmación similar en mecánica cuántica en lo referente a los límites del principio de incertidumbre, véanse los Capítulos 2 y 12).

Sin embargo, la energía no es tan misteriosa a nivel macroscópico. La energía es una magnitud definida y corresponde a la capacidad de realizar trabajo. El trabajo es el producto de la fuerza por el desplazamiento (la distancia en un sentido concreto). Se trata de un concepto muy útil porque es una cantidad que se conserva en los cambios energéticos.

No obstante, la energía es un concepto sutil porque tiene un modo pasivo cuando se encuentra en reposo (como es el caso de los cuerpos cargados electrostáticamente) o se trata de energía inercial (por ejemplo, la energía cinética de un cuerpo en movimiento constante). En este modo pasivo, la energía no se puede definir como la capacidad para realizar un trabajo porque no se está realizando ningún trabajo. Parece ser una propiedad inferida y no una propiedad observada, algo conocido indirectamente, aunque cierto.

Pero la energía no es tampoco una magnitud totalmente abstracta (como la entropía, Capítulo 15). Es tangible y en su modo activo se puede percibir mediante los sentidos como una forma de conocimiento. El daño causado por una bala, por ejemplo, es proporcional a su energía cinética (masa de la bala por su velocidad al cuadrado). La cantidad de calor que sentimos (masa  $\times$  diferencia de temperatura) es proporcional a la cantidad de energía necesaria para crear ese incremento de calor.

Quizá para Feynman el verdadero misterio es por qué la energía se comporta así a nivel cuántico, donde se agrupa en «paquetes» conocidos como cuantos (Capítulo 2).

### Naturaleza de la ciencia

#### Implicaciones éticas de la investigación: el deseo de producir energía puede obedecer a las necesidades sociales o al beneficio

Una característica principal de la ciencia, según creen la mayoría de los científicos, es que se ocupa de los hechos, no de los valores. Además, la ciencia es objetiva mientras que los valores no lo son. La caracterización común de la ciencia como imparcial o sin valores puede ser engañosa. Los científicos desaprueban enérgicamente el fraude, el error y la «pseudociencia», por ejemplo, al mismo tiempo que valoran la fiabilidad, la verificabilidad, la exactitud, la precisión, la generalidad y la simplicidad teórica. El objetivo de la ciencia como actividad es la aprobación del valor de desarrollar el conocimiento del mundo físico. Sin embargo, cuando la ciencia se crea con fondos públicos y tiene un impacto en la sociedad, el valor del conocimiento científico suele ser objeto de consideraciones éticas o sociales. Puede verse al investigador como un agente ético responsable de las consecuencias de sus acciones, ya sean buenas o malas.

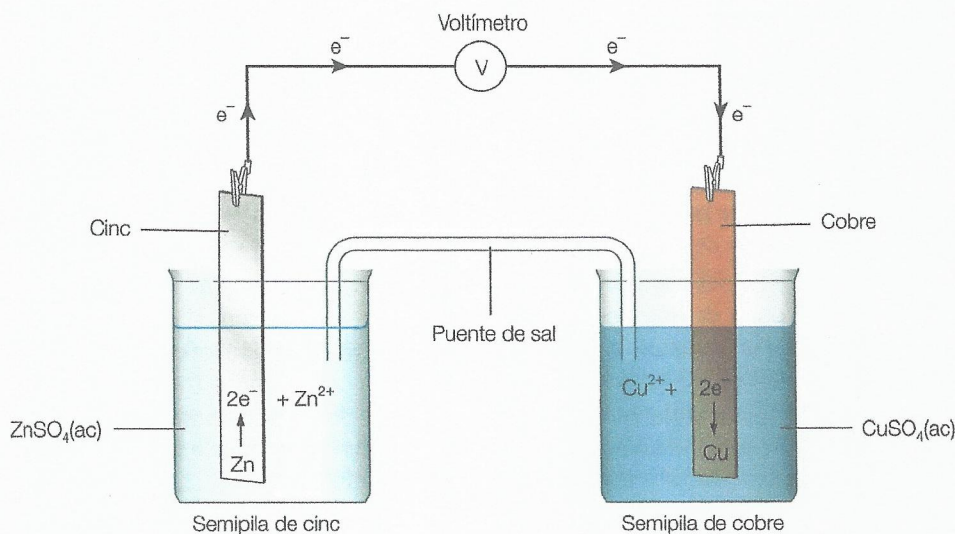
Los debates y las decisiones éticas se basan en la consideración de las preguntas siguientes: ¿Quiénes son las partes interesadas? ¿Cuáles son sus intereses? ¿Intervienen en la toma de decisiones? ¿Cuáles son las consecuencias previsibles (posiblemente remotas u ocultas)? ¿Cuáles son las alternativas? ¿Es aceptable el escenario del peor caso? ¿Qué intenciones o motivos determinan la elección? ¿Cuáles son los beneficios? ¿Y los costes? ¿Quién se beneficia? ¿Quién asume los riesgos o se hace cargo de los costes?

### ■ Pilas voltaicas

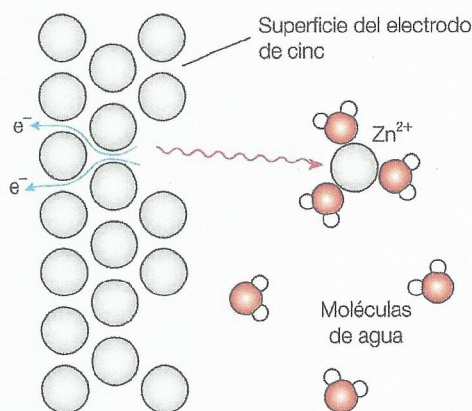
Podemos construir una pila voltaica sencilla, conocida como pila Daniell (Figura 9.39) colocando un electrodo de cinc en una disolución de sulfato de cinc y un electrodo de cobre en una disolución de sulfato de cobre(II). Conectamos los dos electrodos mediante hilos conductores y un voltímetro de alta resistencia. Esto se conoce como circuito externo y permite la circulación de electrones. Se trata de un proceso espontáneo y no requiere una fuente de energía externa. El circuito se completa con un puente de sal que permite que los iones circulen para mantener la neutralidad eléctrica (Capítulo 19). Un puente de sal simple consiste en un filtro de papel empapado en nitrato de potasio saturado. Se usan iones potasio y nitrato porque no reaccionan con otros iones en disolución o con los electrodos.



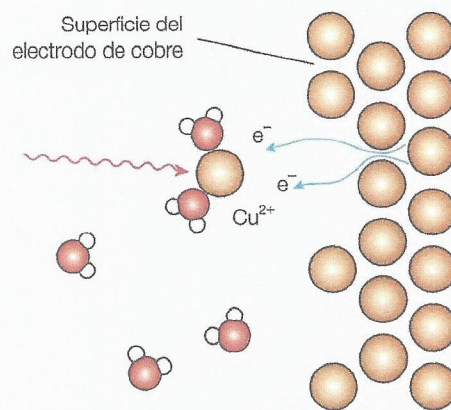
■ **Figura 9.39**  
Una pila Daniell



Como el cinc está situado por encima del cobre en la serie de actividad, se oxida y libera electrones en la superficie del electrodo de cinc (lo convierte en negativo). Los iones cinc generados se disuelven en el agua (Figura 9.40). Los electrones circulan desde la superficie del electrodo de cinc a través del circuito externo hacia la superficie del electrodo de cobre. Los iones cobre(II) situados en la superficie del electrodo de cobre aceptan los electrones y se reducen (Figura 9.41).



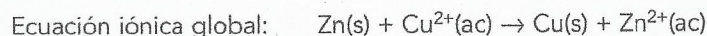
■ **Figura 9.40** Los átomos de cinc forman iones cinc hidratados en la superficie del electrodo de cinc de una pila Daniell



■ **Figura 9.41** Los iones cobre(II) hidratados forman átomos de cobre en la superficie del electrodo de cobre de la pila Daniell

El proceso continúa hasta que todos los iones del electrodo de cinc o todos los iones cobre(II) se han consumido. El cinc actúa como agente reductor y los iones cobre(II) actúan como agente oxidante. Por definición, el **ánodo** de una pila voltaica es el electrodo en el que se produce la oxidación y el **cátodo** es el electrodo en el que se produce la reducción.

Las semiecuaciones relevantes son:



El cambio químico global es el mismo que el que sucede cuando colocamos cinc en una disolución de sulfato de cobre(II). En esa situación se libera energía térmica, pero la disposición en la pila voltaica, donde las dos reacciones se separan físicamente, permite que se libere energía eléctrica.



Existe un flujo de electrones (corriente eléctrica) del ánodo al cátodo porque hay una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos. Experimentalmente la diferencia en el potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se mide mediante un voltímetro y su lectura (en voltios) es lo que se conoce como **potencial de la pila**.

El voltaje de una pila no solo depende de la naturaleza de los electrodos y de los iones, sino también de las concentraciones de los iones y de la temperatura a la que funciona la pila. Los voltajes de la pila voltaica se acostumbran a medir en condiciones normales (Capítulo 19). El potencial de pila de la pila Daniell en condiciones normales es 1,1 voltios.

La pila Daniell es un ejemplo de pila voltaica simple. Se pueden fabricar pilas voltaicas similares a partir de dos metales diferentes en contacto con una disolución acuosa de sus iones y conectados por un puente de sal y un circuito externo. En cada caso el metal más reactivo forma el ánodo que suministra los electrones al cátodo.

En la tabla 9.8 se resumen los resultados experimentales de algunas pilas voltaicas que funcionan en condiciones normales. Estos potenciales de pila también se pueden calcular a partir de los potenciales normales de electrodo (Capítulo 19).

De estos metales, el cobre y el magnesio son los que están *más alejados* en la serie de actividad. Con esta combinación de electrodos se obtiene el potencial de pila *más alto*. El plomo y el hierro son los que *más próximos* se encuentran y dan lugar al potencial *más bajo*. Por lo tanto, cuanto más alejados están los dos metales en la serie de actividad, mayor es el potencial de la pila.

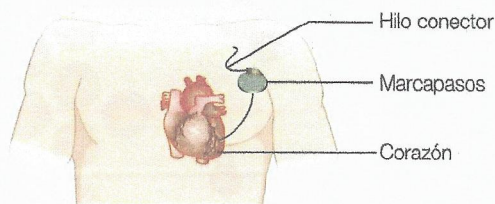
Electrodos metálicos	Potencial de la pila/V
Cobre y magnesio	2,70
Cobre y hierro	0,78
Plomo y cinc	0,64
Plomo y hierro	0,32

■ **Tabla 9.8** Algunas pilas voltaicas y sus potenciales de pila

### Aplicación: Marcapasos

El corazón tiene su propio marcapasos natural que envía impulsos nerviosos (electroquímicos) a través del corazón aproximadamente 72 veces por minuto. Estos impulsos provocan la contracción del músculo cardíaco (latido) y el bombeo de sangre a través del corazón. Las fibras que transmiten los impulsos nerviosos pueden resultar dañadas a causa de las enfermedades, los medicamentos,

los infartos de miocardio y la cirugía. Cuando se dañan, el corazón puede latir demasiado lentamente, detenerse de forma temporal o detenerse por completo. Para corregir esta situación, se inserta quirúrgicamente un marcapasos artificial en el cuerpo humano (Figura 9.42). Un marcapasos es un dispositivo accionado por una batería que envía una corriente eléctrica (pulso) al corazón unas 72 veces por minuto. Es necesario realizar una operación anual para sustituir las baterías del marcapasos, pero actualmente los marcapasos usan baterías mejoradas que duran mucho más, aunque también se deben reemplazar con el tiempo. Inicialmente se usaban baterías de mercurio, pero actualmente son de ánodo de litio.

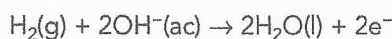


■ **Figura 9.42** Un marcapasos

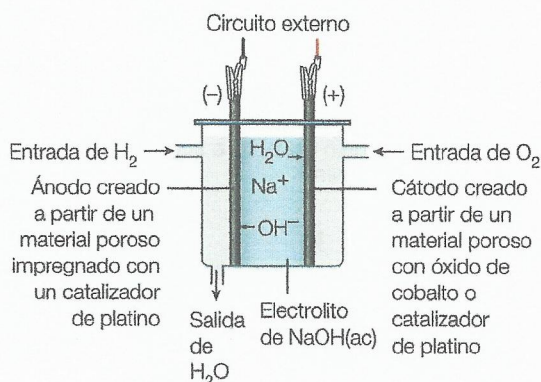
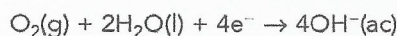
### Aplicación: Pilas de combustible

Una pila de combustible (Figura 9.43) usa la reacción entre el hidrógeno molecular (algunas usan hidrocarburos como el metano) y el oxígeno molecular para producir agua. La energía se libera como energía eléctrica, no como calor (energía térmica). Cuando los reactivos se consumen, se añaden más, por lo que este tipo de pilas puede dar un suministro continuo de electricidad. El electrolito es una base fuerte, normalmente hidróxido de sodio acuoso, que se mantiene en el interior de la pila de combustible mediante electrodos porosos, lo cual permite el movimiento de las moléculas gaseosas y de agua.

Oxidación: pérdida de electrones (electrodo negativo)



Reducción: ganancia de electrones (electrodo positivo)

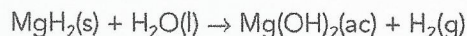


■ **Figura 9.43** Pila de combustible de oxígeno e hidrógeno (corte transversal)



Las pilas de combustible presentan varias ventajas: no es necesario recargarlas y no contaminan, ya que el único producto que contienen es agua. Sin embargo, su fabricación es relativamente costosa. Uno de los máximos inconvenientes del hidrógeno como combustible es su almacenamiento. Su licuefacción implica enfriarlo a  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ , un proceso cuyo coste es cuatro veces superior al que se necesita para generar una cantidad equivalente de gasolina. Posteriormente se debe mantener frío en un contenedor bien aislado.

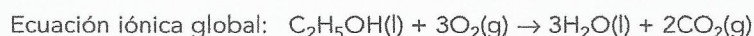
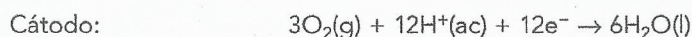
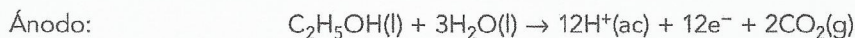
El hidruro de magnesio,  $\text{MgH}_2$ , tiene un 7,7 % de hidrógeno en masa y el hidrógeno se libera según esta reacción:



En el hidruro de magnesio, el magnesio está unido iónicamente al hidrógeno en una proporción entera muy baja. Sin embargo, otro tipo de hidruro metálico (un hidruro metálico de transición intersticial) puede absorber el hidrógeno como una esponja. El metal se baña en hidrógeno. En la superficie del metal la molécula de hidrógeno se divide en átomos y estos ocupan los huecos de la red metálica. Cuando se calienta se pueden absorber y liberar grandes cantidades de hidrógeno.

En la década de los años sesenta del siglo pasado se fabricaron pilas de combustible específicas para etanol. En su forma más simple, la pila de combustible de alcohol consiste en una capa químicamente inerte y porosa recubierta por ambos lados de óxido de platino finamente dividido, denominado negro de platino (que se usa en el electrodo de hidrógeno normalizado). El fabricante rellena la capa porosa con una disolución de electrolitos ácidos y realiza las conexiones eléctricas con hilos de platino a las superficies del negro de platino. Luego monta toda la instalación en una carcasa, que también incluye una entrada de gas para que se pueda introducir el gas etanol.

En una pila de combustible de etanol tienen lugar las reacciones siguientes:



7 Busca información sobre el uso de las pilas de combustible en los vehículos y los obstáculos que existen actualmente para desarrollar y usar este tipo de pilas.



## Investigación en la exploración espacial

Los astronautas americanos, en colaboración con los cosmonautas rusos, comenzaron a trabajar en 1998 en una estación espacial permanente. Es el proyecto espacial más ambicioso que se ha puesto en marcha hasta el momento y la estructura de mayores dimensiones que orbita la Tierra. Se trata de un centro de investigación situado a 400 km por encima de la superficie terrestre que funciona desde el 1 de noviembre de 2000. Se puede observar en el cielo a simple vista.

Se conoce como Estación Espacial Internacional (ISS, por sus siglas en inglés) porque en sus programas participan 15 países. Cuenta con alojamiento permanente para seis personas y alojamiento temporal para un máximo de 15 personas cuando recibe la visita de un transbordador espacial.

Desde el ISS, cuyos componentes se fabricaron en 15 países, los científicos llevan a cabo experimentos y trabajos de investigación cuya realización en la Tierra es imposible.

El objetivo del ISS es facilitar la exploración a largo plazo del espacio e investigar cómo el ser humano es capaz de vivir y trabajar fuera de la atmósfera terrestre, unas investigaciones necesarias para la futura exploración humana del espacio. Se probarán nuevos materiales y tecnologías, incluida la nanotecnología, que se centra normalmente en los factores energéticos.

En el sistema eléctrico del ISS se usan células solares que convierten la radiación solar en energía eléctrica (fotovoltaica). Este proceso de captación de la luz solar, su conversión en electricidad, así como la gestión y distribución de esta electricidad, genera un exceso de calor que puede dañar los equipos de la aeronave. Este calor se debe eliminar para que el ISS funcione de forma fiable, por lo que en su sistema de alimentación se emplean radiadores para disipar el calor de la estación espacial. Los radiadores se protegen de la luz solar y se alinean hacia el espacio profundo.

Como a la estación no le llega a menudo la luz directa del sol, se usan baterías de hidrógeno-níquel recargables para suministrar energía de forma continua durante la parte «eclipsada» de la órbita (35 minutos en cada órbita de 90 minutos). Las baterías aseguran que la estación no se quede nunca sin energía que mantenga los sistemas y los experimentos de soporte vital. Las baterías



se recargan durante la parte de la órbita en la que el sol ilumina la estación. En el ISS no se usan pilas de combustible porque no resulta rentable suministrar oxígeno e hidrógeno de forma continua a la aeronave desde la Tierra.

## Pilas electrolíticas

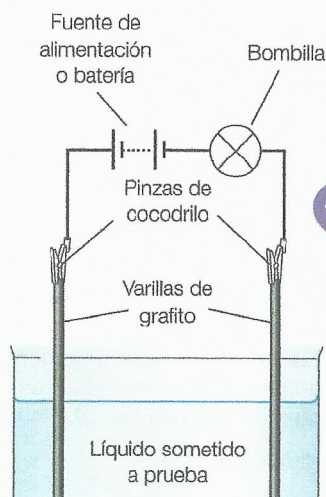
### Conductores y aislantes

Un conductor es una sustancia que permite el paso de la corriente eléctrica, mientras que la sustancia que no permite el paso de la corriente eléctrica se denomina aislante. Entre los aislantes más comunes se incluyen los elementos no metálicos (con excepción del granito), muestras secas de compuestos covalentes y muestras sólidas de sustancias iónicas.

Algunas sustancias, como el silicio y el germanio, conducen muy poco la electricidad y se conocen como semiconductores (Capítulo 24 en la página web que acompaña a este libro). Los conductores son los metales y el grafito (Capítulo 4), las disoluciones acuosas (Figura 9.44) de ácidos y álcalis (Capítulo 8), así como los compuestos iónicos cuando están disueltos en agua o fundidos.

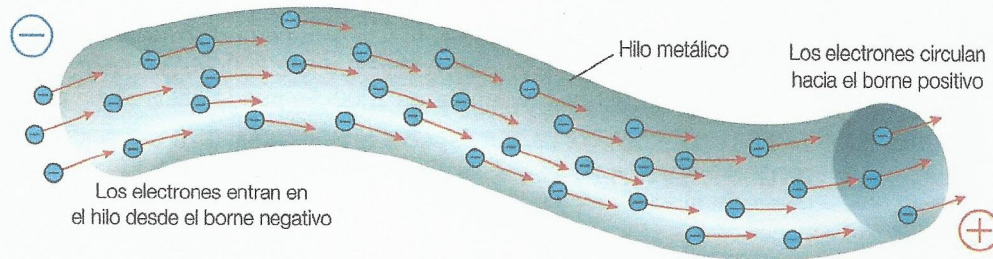
Para que una sustancia conduzca la electricidad debe contener partículas cargadas eléctricamente que tengan libertad para desplazarse cuando la sustancia esté sujeta a una diferencia de potencial o voltaje. En los metales, tanto en su estado sólido como líquido, las partículas cargadas son los electrones de valencia (Capítulo 4). Los electrones de valencia circulan por el metal y este flujo constituye una corriente eléctrica (Figura 9.45). El resto de sustancias que hemos mencionado antes en la lista de conductores contienen iones cargados positiva o negativamente que se desplazan con libertad por la sustancia. Estos iones, en efecto, constituyen una corriente eléctrica porque los electrones se desplazan de un electrodo a otro.

Los sólidos iónicos no conducen la electricidad porque las intensas fuerzas electrostáticas mantienen firmemente unidos a los iones en la red y no se pueden mover. Los iones se liberan de la red y tienen libertad de movimiento solo cuando la sustancia iónica está fundida o disuelta en agua.



■ **Figura 9.44** Circuito para probar la conductividad de los líquidos y las disoluciones

■ **Figura 9.45** Los electrones que circulan a lo largo del hilo metálico forman una corriente eléctrica



### Electrolisis de una sal fundida

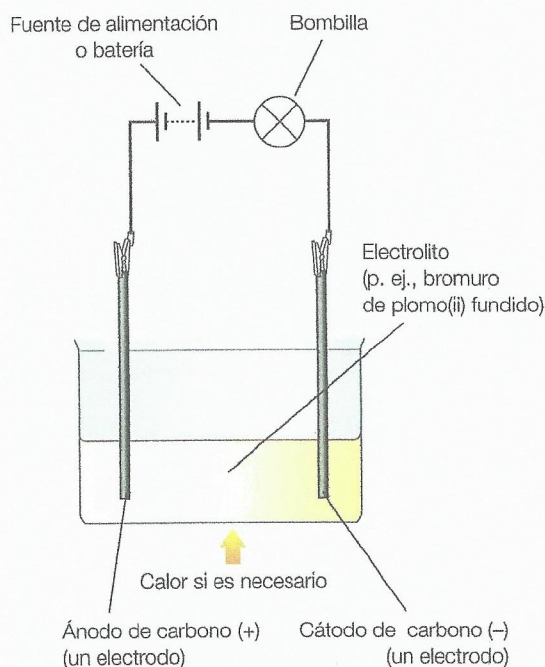
Una diferencia importante y fundamental entre la conducción en un metal (o el grafito) y en una disolución acuosa de un compuesto iónico o una muestra fundida es que cuando una corriente eléctrica atraviesa un metal, el propio metal permanece químicamente invariable. Sin embargo, cuando una corriente eléctrica atraviesa una sustancia iónica, ya sea fundida o en disolución, el compuesto se descompone químicamente. Una sustancia que conduce la electricidad y se descompone cuando la atraviesa una corriente eléctrica se conoce como **electrolito** (Figura 9.46). El proceso de descomposición de un electrolito mediante una corriente eléctrica se conoce como **electrolisis**. Se trata de un proceso no espontáneo y necesita una entrada constante de energía eléctrica. Es una técnica relevante que se utiliza a escala industrial para preparar aluminio, cloro, hidróxido de aluminio e hidrógeno.

Cuando la electricidad atraviesa un electrolito, entra y sale a través de unos conductores eléctricos conocidos como electrodos, que normalmente están fabricados con grafito o metal. Al electrodo conectado al borne positivo de la batería o a la fuente de alimentación de corriente continua (cc)



■ **Figura 9.46** Bromuro de plomo(II), que actúa como electrolito cuando se funde





■ Figura 9.47 Aparato experimental para electrolisis



■ Figura 9.48 Electrolisis de bromuro de plomo(II)

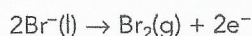
se le denomina **ánodo** y al electrodo negativo se le denomina **cátodo**. El ánodo atrae los iones negativos, o **aniones**, y el cátodo atrae los iones positivos, o **cationes**. Cuando los iones llegan a la superficie de los electrodos, experimentan reacciones redox.

La forma más sencilla de electrolisis es la electrolisis de una sal binaria fundida, como el bromuro de plomo(II),  $\text{PbBr}_2$  [ $\text{Pb}^{2+} 2\text{Br}^-$ ]. Se usa grafito inerte o químicamente no reactivo, o electrodos metálicos (Figura 9.47) y los productos de descomposición son el plomo fundido y el vapor de bromo. La reacción global es:

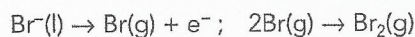


Se forma plomo en el cátodo y vapor de bromo en el ánodo (Figura 9.48).

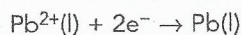
**En el ánodo:** los iones de bromuro cargados negativamente se ven atraídos electrostáticamente por el ánodo cargado positivamente. En el ánodo pierden electrones y forman moléculas de bromo. A continuación se muestran las semiecuaciones relevantes que describen la oxidación de los iones de bromuro:



o



**En el cátodo:** los iones plomo(II) cargados positivamente se ven atraídos por el cátodo cargado negativamente. En el cátodo ganan electrones y forman átomos de plomo. Esta es la semiecuación relevante que describe la reducción de los iones plomo(II):



Durante la electrolisis, cada ion de plomo(II) acepta dos electrones del cátodo y al mismo tiempo dos iones bromuro liberan un electrón al ánodo. El efecto global de estos dos procesos equivale a la circulación de dos electrones a través del bromuro de plomo(II) líquido entre el cátodo y el ánodo.

## Electrolisis de otros compuestos

Todos los compuestos iónicos experimentan electrolisis en su estado fundido y obedecen dos reglas sencillas:

- Los metales siempre forman iones cargados positivamente, o cationes, que migran al cátodo y se descargan como átomos.
- Los no metales siempre forman iones cargados negativamente, o aniones, que migran al ánodo y se descargan como moléculas.

En la Tabla 9.9 se muestran ejemplos de los productos de la electrolisis de electrolitos fundidos.

■ Tabla 9.9  
Ejemplos de electrolisis  
de electrolitos fundidos

Electrolito	Descomposición global	Semiecuación del cátodo	Semiecuación del ánodo
Cloruro de sodio, $\text{NaCl}$	$2\text{NaCl}(\text{l}) \rightarrow 2\text{Na}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
Yoduro de potasio, $\text{KI}$	$2\text{KI}(\text{l}) \rightarrow 2\text{K}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{g})$	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
Cloruro de cobre(II), $\text{CuCl}_2$	$\text{CuCl}_2(\text{l}) \rightarrow \text{Cu}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
Óxido de aluminio, $\text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l}) \rightarrow 4\text{Al}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g})$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	$2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$



En la Tabla 9.10 se compara una pila voltaica (con dos semipilas con electrodos metálicos conectados por un puente de sal) con una pila electrolítica (de un compuesto iónico binario fundido).

■ **Tabla 9.10**  
Comparación de una pila voltaica con una pila electrolítica

Pila voltaica	Pila electrolítica
La oxidación se produce en el ánodo (negativo)	La oxidación se produce en el ánodo (positivo)
La reducción se produce en el cátodo (positivo)	La reducción se produce en el cátodo (negativo)
Usa una reacción redox para generar un voltaje	Usa la electricidad para llevar a cabo una reacción redox
Implica una reacción redox espontánea (exotérmica)	Implica una reacción redox no espontánea (endotérmica)
Convierte la energía química en energía eléctrica	Convierte la energía eléctrica en energía química
El cátodo es el electrodo positivo y el ánodo es el electrodo negativo (durante la descarga)	El cátodo es el electrodo negativo y el ánodo es el electrodo positivo
Hay dos disoluciones acuosas separadas conectadas por un puente de sal y un circuito externo	Hay un líquido fundido



Deducción de los productos de la electrolisis de una sal fundida

El cátodo atrae los cationes (iones metálicos) y el ánodo atrae los aniones (iones no metálicos).

- 8 Deduce los productos de la electrolisis de las siguientes sales fundidas:  
a bromuro de litio, LiBr    b nitruro de cesio, Cs<sub>3</sub>N    c bromuro de hierro(II), FeBr<sub>2</sub>



Distinción entre el flujo de electrones e iones en los dos tipos de pilas electroquímicas

Los iones circulan por los electrolitos tanto en las pilas electrolíticas como en las pilas voltaicas. Los electrones solo circulan por el circuito externo de todos los tipos de pilas electroquímicas.

Pila electrolítica

En una pila electrolítica los iones migran (se desplazan) hacia el electrodo con la carga opuesta. Los cationes (iones positivos) migran al cátodo (cargado negativamente) y los aniones (iones negativos) migran al ánodo (cargado positivamente). En el cátodo los cationes aceptan los electrones y se reducen. En el ánodo los aniones pierden electrones y se oxidan. Hay un flujo de electrones del ánodo al cátodo a través del circuito externo (hilos conductores, etc.).

Pila voltaica

En una pila electroquímica, el metal más reactivo actúa como ánodo y los átomos metálicos se oxidan y pierden electrones. Los electrones de la superficie del electrodo la convierten en negativa. Los electrones circulan hacia el cátodo a través del circuito externo y los electrones que hay en la superficie reaccionan con los cationes presentes en la semipila que forma el cátodo (positivo). Los cationes se reducen para formar átomos. Hay una circulación de iones debida al funcionamiento del puente de sal (Capítulo 18) para mantener la neutralidad eléctrica.

En la Tabla 9.11 se resumen las diferencias más destacadas entre la conducción de electricidad a través de los metales y de los electrolitos.

■ **Tabla 9.11**  
Diferencias entre la conducción metálica y la electrolítica

Conducción metálica	Conducción electrolítica
La conducción a través de los metales se lleva a cabo por el movimiento de electrones de valencia deslocalizados	La conducción a través de los electrolitos se lleva a cabo por el movimiento de los cationes y aniones
No se observa ningún cambio en las propiedades químicas de los conductores	Se produce un cambio químico que provoca la descomposición de los electrolitos
No implica ninguna transferencia de materia	Implica transferencia de materia en forma de iones
Muestra un aumento en la resistencia con un aumento de la temperatura	Muestra una reducción de la resistencia con un aumento de la temperatura
La conductividad de los metales es generalmente elevada	La conductividad de las disoluciones electrolíticas es generalmente baja
Se mide con un ohmímetro	Se mide con un conductímetro



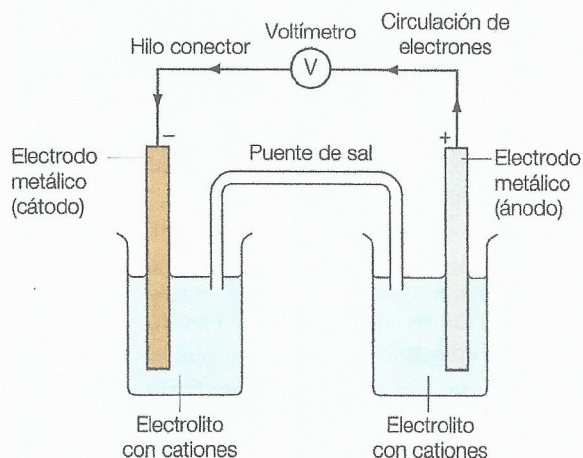
Una disolución conduce la electricidad si contiene iones móviles. Esta idea se puede usar para explicar los resultados de la electrolisis. Cuando se hace pasar una corriente continua por una disolución iónica, se produce electrolisis y los iones se eliminan de la disolución. La electrolisis se puede evitar si se usa una corriente alterna.

Un conductímetro (Capítulo 19) consta de dos electrodos de platino que se fijan a las paredes de vidrio de las pilas. La pila se coloca en una disolución y los electrodos se conectan al conductímetro que conecta una corriente alterna a la pila y mide la resistencia de la disolución entre los electrodos.



## Construcción y notación de los dos tipos de pilas electroquímicas

Para representar las pilas voltaicas debemos dibujar dos semipilas conectadas mediante un puente de sal y un circuito externo: hilo conductor y voltímetro (Figura 9.49). Los electrodos y los electrolitos se deben identificar y etiquetar con claridad. El ánodo (–) y el cátodo (+) también se deben identificar. De igual modo, se debe reconocer el flujo de electrones (del ánodo al cátodo) a través del circuito externo.

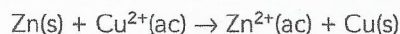


■ Figura 9.49 Pila voltaica con notación generalizada

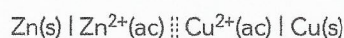
La pila electrolítica la debemos dibujar con una fuente de energía o batería conectada a dos electrodos (Figura 9.50). El cátodo (–) y el ánodo (+) se deben identificar y etiquetar. El electrolito fundido también se debe identificar y etiquetar. Del mismo modo, se debe reconocer el flujo de electrones (del ánodo al cátodo) a través del circuito externo.

Se tarda mucho tiempo en representar gráficamente los electrodos que se usan en las pilas voltaicas. Por lo tanto, se ha ideado un sistema de notación para que se pueda describir toda una pila voltaica en una sola línea. El ánodo se representa en la parte izquierda y el cátodo en la derecha. Una única línea vertical distingue los componentes que se encuentran en los distintos estados físicos (fases), por ejemplo, un electrodo sólido y los iones metálicos acuosos con los que está en contacto. El puente de sal se representa con dos líneas discontinuas verticales. Esta «notación abreviada» se denomina diagrama de pila.

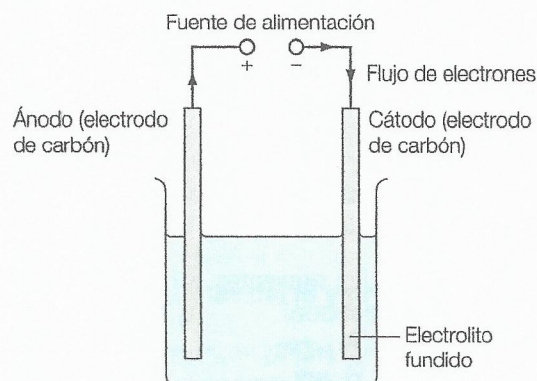
Consideremos una pila de Daniell que consta de semipilas de cinc y cobre:



Podemos describir de este modo la pila galvánica resultante en su totalidad mediante



Leemos de izquierda a derecha y observamos que la primera semipila tiene una semirreacción en la que el cinc sólido pierde electrones para donar iones cinc (una semirreacción de oxidación). En la segunda semipila se produce la semirreacción en la que los iones cobre ganan electrones para convertirse en cobre sólido (la semirreacción de reducción).

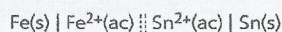


■ Figura 9.50 Pila electrolítica generalizada

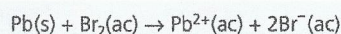
### Ejemplos resueltos

Escribe la notación abreviada de una pila galvánica que usa la reacción  $\text{Fe(s)} + \text{Sn}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + \text{Sn(s)}$

Como el hierro sólido se oxida, debe ser el ánodo del lado izquierdo. Como el estaño sólido es el resultado de la reducción de los iones estaño(II), es el cátodo de la derecha.



Escribe la ecuación ajustada de la reacción global de la pila y describe brevemente la pila galvánica que se representa mediante  $\text{Pb(s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) \parallel \text{Br}_2(\text{l}) \mid \text{Br}^-(\text{ac}) \mid \text{Pt(s)}$



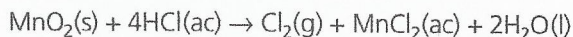
Los átomos de plomo se oxidan en iones plomo(II) y constituyen el ánodo. El bromo se reduce en iones bromuro y forma el cátodo.



## ■ Selección de preguntas de examen

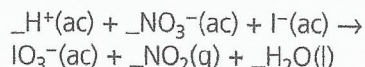
### Prueba 1 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

#### 1 En la reacción



- A HCl es el agente oxidante.  
 B  $\text{Cl}_2$  es el producto de la oxidación.  
 C  $\text{MnO}_2$  es el agente reductor.  
 D  $\text{H}_2\text{O}$  es el producto de la reducción.

#### 2 La reacción siguiente ocurre en una disolución ácida:



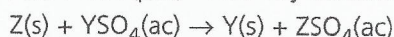
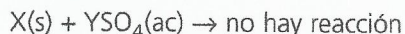
La ecuación no está ajustada. ¿Cuál es el coeficiente del  $\text{NO}_3^-$  en la ecuación ajustada?

- A 4                      B 2                      C 5                      D 6

#### 3 ¿Cuál de las ecuaciones siguientes representa la semiecuación (o semirreacción) que ocurre en el ánodo durante la electrolisis del yoduro de potasio fundido?

- A  $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$   
 B  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$   
 C  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$   
 D  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

#### 4 Tenemos la información siguiente sobre las reacciones en las que intervienen los metales X, Y y Z, y las disoluciones de sus sulfatos.



Cuando se ordenan los metales en orden decreciente de reactividad (el más reactivo primero), ¿cuál es el orden correcto?

- A  $\text{Z} > \text{Y} > \text{X}$                       C  $\text{Y} > \text{X} > \text{Z}$   
 B  $\text{X} > \text{Y} > \text{Z}$                       D  $\text{Y} > \text{Z} > \text{X}$

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2005, P27

#### 5 ¿Cuál de las siguientes reacciones es una reacción de oxidación-reducción?

- A  $\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{I}^-(\text{ac}) + \text{OI}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
 B  $\text{PO}_4^{3-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$   
 C  $\text{SO}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$   
 D  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) \rightarrow \text{CuS}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{ac})$

#### 6 Se espera que todos estos agentes se comporten como oxidantes y reductores, excepto:

- A  $\text{NO}_2$                       B  $\text{Cl}^-$                       C  $\text{ClO}^-$                       D S

#### 7 El magnesio es un metal más reactivo que el cobre. ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte?

- A Mg                      B  $\text{Mg}^{2+}$                       C Cu                      D  $\text{Cu}^{2+}$

Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2003, P26

#### 8 Cuando se conduce una corriente eléctrica a través de una disolución acuosa de un electrolito, ¿cuál de las afirmaciones siguientes es falsa?

- A El movimiento de los iones justifica el flujo actual a través de la disolución.  
 B Durante la electrolisis, la disolución permanece eléctricamente neutra.  
 C Los electrones circulan de la fuente de corriente hacia la disolución en uno de los electrodos, y un número igual de electrones se aleja de la disolución hacia el otro electrodo.  
 D El número de iones positivos que se desplazan hacia un electrodo es siempre igual al número de iones negativos que se desplazan hacia el otro electrodo.

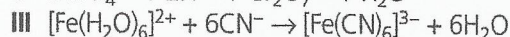
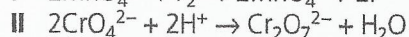
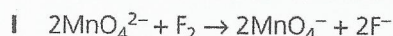
#### 9 En una disolución ácida, los iones manganato(VII), $\text{MnO}_4^-(\text{ac})$ , se reducen en iones manganeso(II), $\text{Mn}^{2+}(\text{ac})$ . ¿Qué cantidad de $\text{MnO}_4^-(\text{ac})$ necesitamos para convertir $5,36 \times 10^{-3}$ moles del ion $\text{Y}^{2+}(\text{ac})$ en $\text{YO}_3^-(\text{ac})$ ?

- A  $1,07 \times 10^{-3}$  mol                      C  $5,36 \times 10^{-3}$  mol  
 B  $3,22 \times 10^{-3}$  mol                      D  $8,93 \times 10^{-3}$  mol

#### 10 ¿Qué afirmación es correcta para la electrolisis del cloruro de sodio fundido?

- A Los iones de sodio se desplazan hacia el electrodo positivo.  
 B Se produce un gas en el electrodo negativo.  
 C Solo los electrones se desplazan en el electrolito.  
 D Tanto los iones de sodio como los de cloruro se desplazan hacia los electrodos.

#### 11 ¿En cuál de las reacciones siguientes el metal experimenta un cambio en el estado de oxidación?



- A Solo en I                      C Solo en I y II  
 B Solo en II                      D Solo en I y III

#### 12 ¿En cuál de las especies siguientes exhibe el cloro el máximo número de oxidación?

- A  $\text{Cl}_2\text{O}$                       C  $\text{HClO}_4$   
 B  $\text{Cl}_2$                       D  $\text{PCl}_5$

#### 13 ¿Cuál de las siguientes sustancias químicas **no** interviene en el método de Winkler para calcular la concentración del oxígeno disuelto en agua?

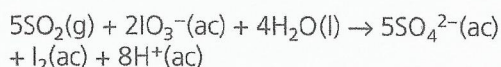
- A tiosulfato de sodio                      C sal de manganeso(II)  
 B dicromato de potasio(VI)                      D álcali

#### 14 ¿Cuáles son los productos resultantes de la electrolisis del fluoruro de magnesio fundido con electrodos inertes?

- | Cátodo      | Ánodo    |
|-------------|----------|
| A Hidrógeno | Flúor    |
| B Magnesio  | Fluoruro |
| C Magnesio  | Flúor    |
| D Flúor     | Magnesio |



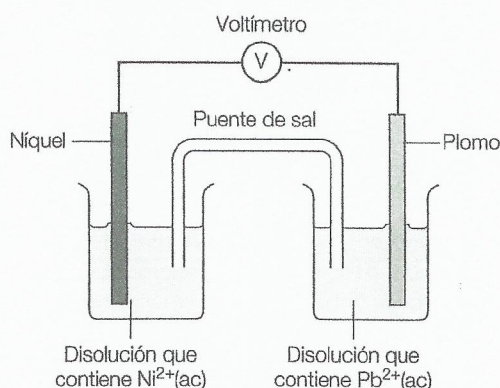
15 ¿Cuál es el agente oxidante en esta reacción?



- A  $\text{SO}_2$       B  $\text{IO}_3^-$       C  $\text{H}_2\text{O}$       D  $\text{SO}_4^{2-}$

Prueba 1 Nivel superior, mayo 2013, P30

16 Esta es la reacción global de la pila voltaica:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones se cumple en la semipila de níquel?

- A El níquel es el electrodo positivo (cátodo) y se reduce.  
B El níquel es el electrodo negativo (ánodo) y se reduce.  
C El níquel es el electrodo positivo (cátodo) y se oxida.  
D El níquel es el electrodo negativo (ánodo) y se oxida.

Prueba 1 Nivel superior, mayo 2013, P31

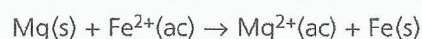
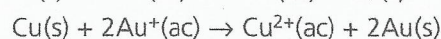
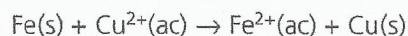
17 ¿Qué afirmación se cumple en la electroforesis de un objeto con oro?

- A El objeto debe ser el electrodo negativo (cátodo).  
B El electrodo negativo (cátodo) debe ser el oro.  
C El objeto debe ser el electrodo positivo (ánodo).  
D El electrodo de oro debe ser puro.

Prueba 1 Nivel superior, mayo 2013, P32

## Prueba 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

1 a Usa estas ecuaciones, que representan disoluciones acuosas, para responder las preguntas siguientes:



(Au es el signo del oro, que está por debajo de la plata en la serie de reactividad.)

- i Haz una lista de los metales que aparecen arriba en orden **decreciente** de reactividad. [1]  
ii Define qué es la oxidación, en términos de electrones, usando **uno** de los ejemplos de arriba. [2]  
iii Define qué es la reducción, en términos de número de oxidación, usando **uno** de los ejemplos de arriba. [2]

iv Indica y explica cuál es el **agente reductor más fuerte** de los ejemplos anteriores. [2]

v Indica y explica cuál es el **agente oxidante más fuerte** de los ejemplos anteriores. [2]

vi Deduce si una moneda de oro reaccionará con el nitrato de magnesio acuoso. [2]

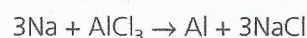
b Dibuja un diagrama de una pila utilizada para la electrolisis de una sal fundida. Etiqueta los componentes principales. [4]

c Describe cómo se producen las reacciones de electrodo en una pila electrolítica y determina los productos en cada electrodo en la electrolisis del yoduro de cobre(II) fundido. [4]

2 a Podemos utilizar la electrolisis para obtener flúor a partir de fluoruro de potasio fundido. Escribe la ecuación para la reacción que ocurre en cada electrodo y describe las dos formas distintas en que se conduce la electricidad cuando funciona la pila. [4]

b En un experimento en el que se produce la electrolisis del fluoruro de potasio fundido, se forma 0,1 mol de flúor. Deduce la cantidad de potasio que se forma al mismo tiempo y razona tu respuesta. [2]

c El sodio reemplaza al aluminio de su cloruro cuando se calienta:



i Explica, basándote en los electrones, por qué la reacción se considera una reacción redox. [2]

ii Deduce los números de oxidación del sodio y del aluminio en los reactivos y los productos. [2]

3 Podemos calcular el porcentaje de iones hierro(II),  $\text{Fe}^{2+}$ , que contiene un comprimido vitamínico si disolvemos el comprimido en ácido sulfúrico diluido y hacemos una valoración con una disolución de manganato(VII) de potasio en condiciones normales,  $\text{KMnO}_4(\text{ac})$ . Durante el proceso el hierro(II) se oxida en hierro(III) y el ion manganato(VII) se reduce a ion manganoso(II),  $\text{Mn}^{2+}(\text{ac})$ . Se detectó que un comprimido de 1,43 g de masa necesitaba 11,6 cm<sup>3</sup> de  $\text{KMnO}_4(\text{ac})$  de  $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  para alcanzar el punto final.

a i Escribe la semiecuación de la oxidación de los iones hierro(II). [1]

ii Escribe la semiecuación de la reducción de los iones  $\text{MnO}_4^-$  en la disolución ácida. [1]

iii Deduce la ecuación redox global de la reacción. [1]

b i Calcula la cantidad, en moles, de los iones  $\text{MnO}_4^-$  en 11,6 cm<sup>3</sup> de  $\text{KMnO}_4(\text{ac})$  de  $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . [1]

ii Calcula la cantidad, en moles, de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  presentes en el comprimido vitamínico. [1]

iii Calcula el porcentaje en masa de iones  $\text{Fe}^{2+}$  existente en la pastilla de vitamina. [2]

Prueba 2 Nivel superior, mayo 2009

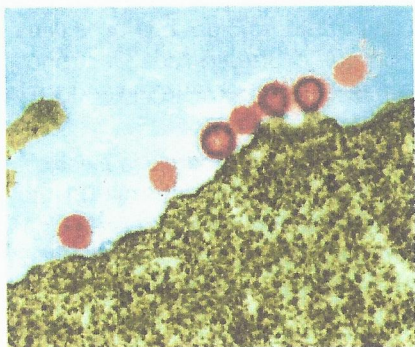


## IDEAS FUNDAMENTALES

- La química orgánica se centra en la química de los compuestos que contienen carbono.
- La estructura, el enlace y las reacciones químicas en las que se producen interconversiones de grupos funcionales son aspectos fundamentales de la química orgánica.

## 10.1 Principios de la química orgánica

*La química orgánica se centra en la química de los compuestos que contienen carbono*



■ **Figura 10.1** Virus del HIV brotando de una célula

## ■ La química orgánica moderna

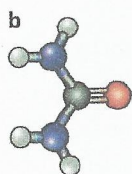
Los virus se encuentran a medio camino entre el mundo inanimado y la vida (Figura 10.1). No son seres vivos en sí mismos, pero se pueden reproducir asombrosamente rápido cuando infectan a un huésped, y manipulan la «maquinaria» genética de sus células para usarla en su propio beneficio.

Los virus se pueden cristalizar y se pueden analizar sus estructuras, que están compuestas por moléculas que contienen carbono, como es el caso del ADN, el ARN y las proteínas. Estas moléculas son la base de la vida e ilustran la versatilidad del carbono para formar una amplia variedad de moléculas complejas. Todos los seres vivos de la Tierra, desde los microorganismos como las bacterias hasta los animales y vegetales más grandes, se reproducen y crecen utilizando sistemas basados en los ácidos nucleicos y las proteínas. Las proteínas son macromoléculas (moléculas a escala muy grande) constituidas por largas cadenas de aminoácidos ensamblados.

Estas cadenas se pliegan y se organizan formando estructuras complejas. Por ejemplo, una molécula de hemoglobina contiene cuatro cadenas de proteínas y cada una de estas cadenas está compuesta por más de 100 aminoácidos. Las moléculas de la vida se basan en las propiedades características de un determinado elemento: el carbono, que es único en cuanto a la variedad de moléculas que puede formar. La química de estas moléculas forma una rama específica de la química denominada química orgánica.

La química orgánica moderna trata tanto de los compuestos que se producen en la naturaleza como de los compuestos sintéticos, como plásticos, productos farmacéuticos, productos químicos derivados del petróleo, combustibles y alimentos. La química orgánica proporciona un vínculo entre las propiedades de los átomos y el funcionamiento de los organismos vivos, y, por tanto, a través de la química orgánica llegamos a la bioquímica y a los principios químicos de la vida.

## Naturaleza de la ciencia



■ **Figura 10.2**  
a Friedrich Wöhler  
(1800–1882) y  
b estructura de la urea

## El «vitalismo» y el nacimiento de la química orgánica

La naturaleza de la vida y las características esenciales de su química han sido objeto de especulación durante mucho tiempo. Históricamente se creía que las moléculas orgánicas eran un tipo particular de sustancia química único en los seres vivos (esta idea formaba parte de un conjunto de ideas conocido como «vitalismo»). Se creía que las moléculas orgánicas no se podían formar fuera de un organismo vivo. Sin embargo, en 1828, el químico alemán Friedrich Wöhler (Figura 10.2) sintetizó urea a partir de sustancias inorgánicas sin la presencia de ningún tejido biológico. Wöhler le escribió a su mentor, Berzelius, diciéndole: «Debo decirle que puedo fabricar urea sin el uso de riñones, ni humanos ni de perro. El cianato de amonio es urea». El experimento no estaba dirigido a sintetizar urea, sino que en un intento de preparar cianato de amonio a partir de cianuro de plata y cloruro de amonio, Wöhler había completado un experimento revolucionario. Tras analizar el polvo blanco obtenido, demostró que tenía la composición y las propiedades de la urea, un compuesto que se había aislado previamente a partir de la orina.

Wöhler continuó realizando estos experimentos y descubrió que la urea y el cianato de amonio tenían la misma fórmula química pero propiedades químicas muy distintas. Fue un temprano descubrimiento del isomerismo, ya que la fórmula de la urea es  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  y la del cianato de amonio es  $\text{NH}_4\text{CNO}$ . Los resultados obtenidos por Wöhler destruyeron de forma concluyente la creencia de que había una distinción entre la química de la vida y la química inorgánica general y abrieron la puerta a una rama entera de la química orgánica centrada en las propiedades y reacciones de los compuestos que contienen carbono.



## Las características distintivas del carbono

¡Ya se conocen cerca de seis millones de compuestos del carbono! Esta versatilidad es posible gracias a determinadas propiedades únicas del carbono. El carbono es un no metal del grupo 14 de la tabla periódica y forma predominantemente compuestos covalentes. Existen tres características especiales del enlace covalente asociado al carbono:

- Los átomos de carbono se pueden unir para formar largas cadenas y los átomos de otros elementos se pueden unir a estas cadenas.
- Los átomos de carbono de una cadena se pueden unir mediante enlaces covalentes simples, dobles o triples.
- Los átomos de carbono también se pueden disponer formando anillos en los que hay tanto enlaces simples como múltiples.

Los átomos de otros elementos pueden copiar esta versatilidad hasta cierto punto (p.ej. los átomos de silicio pueden formar cadenas cortas, mientras que los átomos de azufre se pueden disponer en forma de anillos), pero solo el carbono puede lograr todas estas disposiciones de enlace distintas y hacerlo hasta un grado tan asombroso. La capacidad del carbono para formar cadenas y anillos se denomina **catenación**.

Existen otras características del carbono que contribuyen a reforzar su posición única como el elemento más versátil en lo que respecta a la formación de compuestos. El carbono no solo forma enlaces múltiples consigo mismo, sino que también puede formar enlaces dobles y triples con otros elementos como el oxígeno (el grupo carbonilo,  $>C=O$ , es una característica importante de los aldehídos, las cetonas y los ácidos carboxílicos) y el nitrógeno (en los nitrilos, que contienen el grupo  $>C\equiv N$ ).

El enlace C–C es particularmente fuerte en comparación con la fortaleza de enlaces similares entre otros elementos del grupo 14 (Tabla 10.1), lo que contribuye a la estabilidad térmica de los compuestos orgánicos.

En relación con la estabilidad térmica del enlace C–C tenemos el hecho de que el enlace C–H es también significativamente más estable que otros enlaces con los que se puede comparar, como el enlace Si–H (entalpías de enlace: C–H =  $412 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Si–H =  $318 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Un átomo de carbono enlazado a otros cuatro átomos de carbono es cinéticamente estable porque la capa externa del átomo de carbono (capa electrónica  $n = 2$ ) tiene un octeto completo de electrones que no se puede ampliar. Por tanto, el tetraclorometano ( $\text{CCl}_4$ ) no puede ser hidrolizado por el agua mientras que el tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ) sí puede serlo. Se cree que las moléculas de agua atacan a las moléculas de  $\text{SiCl}_4$  a través de pares solitarios sobre sus átomos de oxígeno, ampliando el octeto de electrones alrededor del átomo central de silicio de cada molécula.

Estas propiedades sugieren una versatilidad y una estabilidad de los compuestos que contienen carbono que no puede igualar ningún otro elemento. Una consecuencia altamente especulativa de este hecho es que, al considerar la posibilidad de la existencia de vida en planetas lejanos, es difícil imaginar formas de vida complejas basadas en otro elemento cualquiera que no sea el carbono.

El hecho de que haya un número tan elevado de posibles moléculas a describir y categorizar, hace que sea importante encontrar maneras de relacionar los distintos tipos de estructuras con las propiedades químicas de los compuestos. La formación de cadenas o anillos de átomos de carbono proporciona la base de un método de clasificación de los compuestos orgánicos. Así, cuando observamos la estructura básica de cualquier compuesto orgánico, es importante que nos fijemos en si la estructura está basada en una cadena o en un anillo, ya que se podría decir que forma el «eje central» de la molécula.

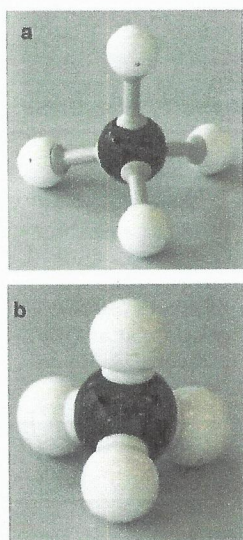
## ■ La naturaleza de las series homólogas

La estructura básica más evidente es la de una cadena de átomos de carbono a la que solo se une el hidrógeno. Así, es fácil imaginar una serie de compuestos que se obtienen, simplemente, ampliando la cadena progresivamente con un átomo de carbono cada vez. En la Figura 10.3 se muestran modelos del compuesto más simple de esta serie: un único átomo de carbono con cuatro átomos de hidrógeno enlazados a él mediante enlace covalente. Se trata de un modelo del hidrocarburo más simple: el metano,  $\text{CH}_4$ .

Por tanto, existe una serie de compuestos en la que las moléculas se amplían progresivamente con un átomo de carbono o, para ser más exactos, con un grupo  $-\text{CH}_2-$  (véase la Tabla 10.2). Esta serie de compuestos se conoce como serie homóloga y esta serie en particular es la de los alcanos.

Enlace	Entalpía media de enlace/ $\text{kJ mol}^{-1}$
C–C	346
Si–Si	226
Ge–Ge	188
Sn–Sn	151

■ **Tabla 10.1**  
Las fortalezas de los enlaces X–X para los elementos del grupo 14



■ **Figura 10.3** Modelos de la estructura del metano,  $\text{CH}_4$ . Estos modelos representan la estructura tetraédrica de la molécula. a) Modelo de esferas y varillas, en el que se representan los cuatro enlaces C–H; b) modelo de espacio lleno



■ **Tabla 10.2**

Algunos detalles de los primeros miembros de una serie homóloga, la de los alcanos

Alcano	Fórmula molecular $C_nH_{2n+2}$	Número de átomos de carbono	Punto de fusión/K	Punto de ebullición/K	Estado físico a temperatura y presión ambientales
Metano*	$CH_4$	1	91	109	gas
Etano	$C_2H_6$	2	90	186	gas
Propano	$C_3H_8$	3	83	231	gas
Butano	$C_4H_{10}$	4	135	273	gas
Pentano	$C_5H_{12}$	5	144	309	líquido
Hexano	$C_6H_{14}$	6	178	342	líquido

\*La nomenclatura de estos compuestos se estudiará brevemente (página 334).

## Enlace con la teoría del conocimiento

### Modelos de estructuras de carbono obtenidos mediante ordenador

Una de las claves para comprender el mundo microscópico de los átomos y de las moléculas es la construcción de modelos que nos ayuden a «visualizar» lo invisible. Para ello, podemos emplear las palabras y los modelos matemáticos, pero en el ámbito de la química se han desarrollado diversos tipos de modelos de estructuras como los que se muestran en la Figura 10.3. El ejercicio de construcción de un modelo más famoso e importante de la historia ha sido, indudablemente, la elucidación de la estructura del ADN por parte de Watson y Crick.

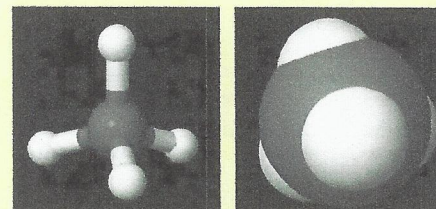
Los juegos de piezas para la construcción de modelos tienen sus virtudes y sus limitaciones: las longitudes de los enlaces en los modelos de esferas y varillas pueden dar una falsa impresión de existencia de espacio entre los átomos, por ejemplo. Los recientes avances en los modelos obtenidos mediante ordenador facilitan la posibilidad de cambiar entre varias maneras de representar las estructuras y visualizar las distancias y los ángulos que aparecen en estas con gran precisión. En la Figura 10.4 se muestran dos modelos para el metano generados por ordenador. El segundo es un modelo de espacio lleno cuyo objetivo es mostrar la interpenetración de átomos cuando se enlazan para formar una molécula simple.

Estos modelos son muy útiles para proporcionarnos una comprensión de los conceptos clave de forma y disposición tridimensional de las moléculas. En la Figura 10.5 podemos ver distintos tipos de modelos para etanol. Cada uno de ellos tiene sus aplicaciones, que podremos encontrar a lo largo del texto.

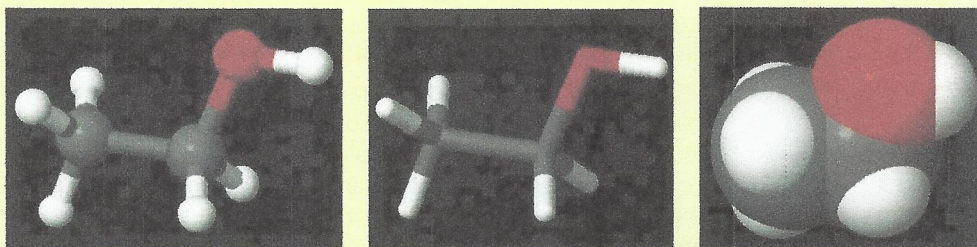
La construcción de modelos moleculares mediante ordenador empieza a merecer la pena cuando se trata de describir moléculas más complejas. Las compañías farmacéuticas invierten mucho esfuerzo y dinero en la creación de programas sofisticados para el diseño molecular. En la Figura 10.6 podemos ver la estructura de anillo de la glucosa como ejemplo de molécula algo más compleja.

Tanto en los modelos sólidos como en los gráficos obtenidos con ordenador se utiliza el siguiente código de colores para indicar qué elemento se está representando:

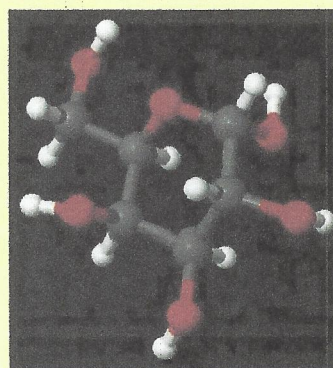
negro o gris = carbono  
blanco = hidrógeno  
rojo = oxígeno  
amarillo = azufre  
azul = nitrógeno  
verde = cloro



■ **Figura 10.4** Modelos generados por ordenador para el metano. Estos se han generado mediante el programa llamado Rasmol. Un programa similar, Chime, permite rotar la molécula en la pantalla



■ **Figura 10.5** Tres estilos diferentes de modelo para el etanol



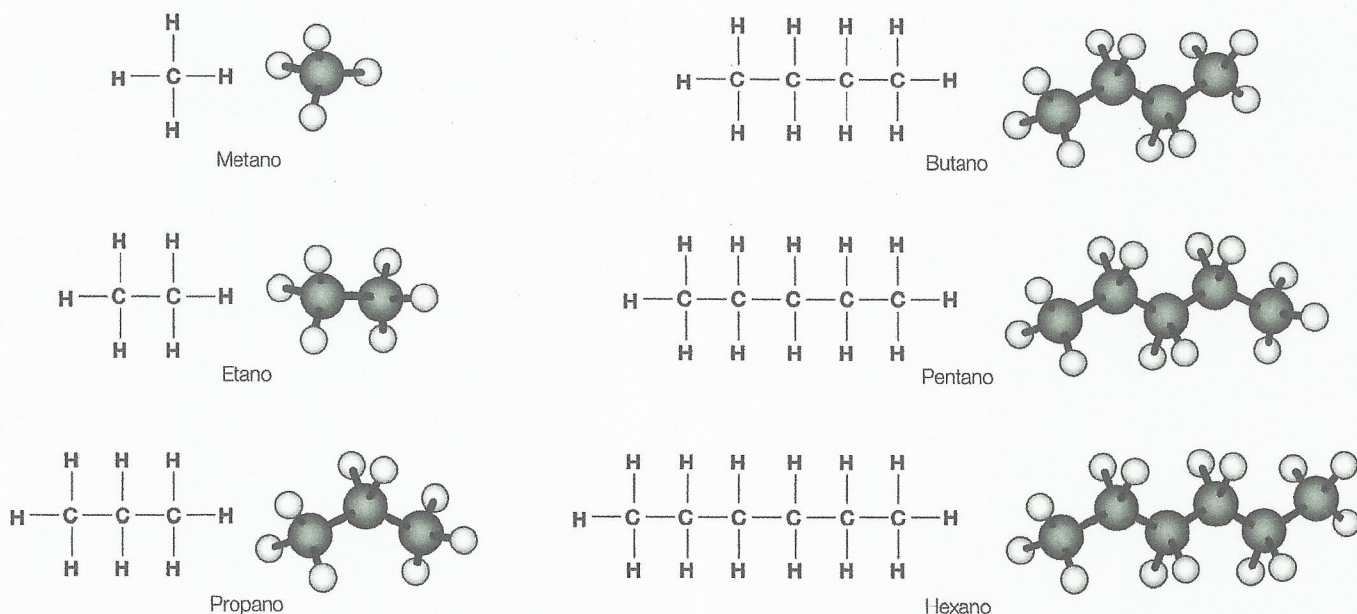
■ **Figura 10.6** Forma de anillo de la D-glucosa. Fíjate en el anillo de seis miembros formado por cinco átomos de carbono y un átomo de oxígeno

Esta serie homóloga de compuestos ilustra determinadas características fundamentales de todas estas series:

- Todos los nombres de los compuestos contienen una característica consistente que denota la serie a la que pertenecen; en este caso todos los nombres tienen el mismo sufijo, *-ano*.
- Las fórmulas muestran el aumento de la longitud de la cadena, en este caso en un grupo  $-CH_2-$  entre un miembro y el siguiente.



- Todas las moléculas tienen la misma fórmula general, que para los alcanos es  $C_nH_{2n+2}$ , donde  $n$  es el número de átomos de carbono de la cadena.
- Se produce una variación progresiva y gradual en las propiedades físicas básicas a medida que aumenta la longitud de la cadena (ilustrada en este caso mediante el aumento del punto de ebullición de los compuestos de la serie). En la Figura 10.7 se muestra el desarrollo de las estructuras de estos seis primeros alcanos con el alargamiento de la cadena.



■ **Figura 10.7** Estructuras de los seis primeros alcanos

- 1 La fórmula general de la serie de los alcanos es  $C_nH_{2n+2}$ . A temperatura ambiente, los cuatro primeros alcanos son gases, pero el quinto miembro es un líquido, igual que los 11 siguientes miembros de la serie.
  - a ¿Cuál es la fórmula molecular del octano, dado que cada una de sus moléculas contiene ocho átomos de carbono?
  - b Los miembros de la serie continúan siendo líquidos hasta el carbono-16. ¿Cuáles son las fórmulas moleculares de este alcano líquido y del primero de los alcanos que es un sólido ceroso a temperatura ambiente?
  - c En la Tabla 10.2 se muestran los detalles de los puntos de fusión y de ebullición de los primeros seis alcanos. Sugiere un posible punto de fusión y de ebullición para **i** el heptano, con siete átomos de carbono y **ii** el octano, que tiene 8 átomos de carbono.
- 2 En la Tabla 10.3 se muestran las densidades de los primeros miembros de la serie de los alcanos. Representa gráficamente las densidades en función del número de átomos de carbono de cada compuesto y observa si se produce una tendencia regular similar en estos valores

■ **Tabla 10.3**  
Densidades de los  
miembros de la serie  
de los alcanos

Alcano	Fórmula molecular	Densidad a 273 K/g cm <sup>-3</sup>
Metano	CH <sub>4</sub>	0,466*
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,572*
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,585*
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,601*
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,626
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,659
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,684
Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,703
Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,718
Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0,730

\*Estos cuatro alcanos son gases a 273 K; las densidades citadas son valores a una temperatura justo por debajo del punto de ebullición de cada compuesto.

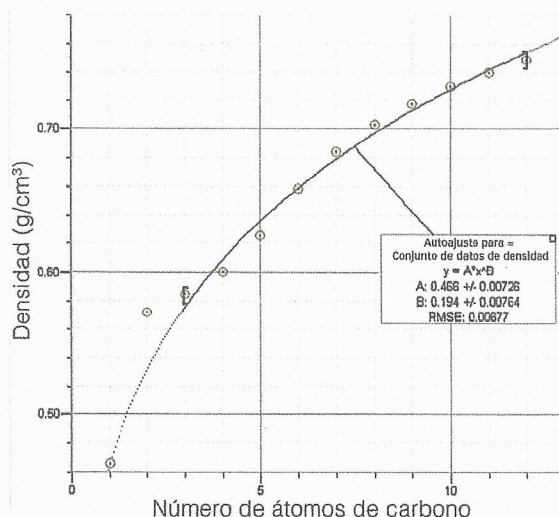


En la Tabla 10.2 se muestra la tendencia en los puntos de ebullición para los seis primeros alcanos, un aumento de valor gradual aunque no lineal. ¿Presentan otras propiedades físicas de los alcanos una progresión gradual similar?

A partir de la tabla podemos ver que los valores aumentan con la longitud de la cadena. La representación gráfica indica que, para los alcanos que son líquidos a 273 K, existe un aumento suave y regular en los valores de la densidad. En realidad, los valores del propano y el butano no están demasiado alejados de la curva de ajuste (Figura 10.8).

■ Figura 10.8

Representación gráfica de las densidades de los primeros miembros de la serie de los alcanos. Para dibujar la gráfica y la curva de ajuste se han introducido los datos en el programa de ordenador Graphical Analysis (Vernier)



Los alcanos son la serie homóloga más simple porque las moléculas contienen solo dos elementos, carbono e hidrógeno, y todos los enlaces carbono-carbono son enlaces simples. Hay dos series homólogas más que corresponden a hidrocarburos de cadena lineal cuyas moléculas contienen solo carbono e hidrógeno. Estas series son:

- los **alquenos**, que contienen un doble enlace carbono-carbono y tienen la fórmula general  $C_nH_{2n}$  y
- los **alquinos**, que contienen un triple enlace carbono-carbono y tienen la fórmula general  $C_nH_{2n-2}$ .

Las propiedades de estas dos series son distintas de las de los alcanos y están determinadas por los enlaces múltiples de las moléculas. Por este motivo, el enlace múltiple carbono-carbono se conoce como el **grupo funcional** de cada serie (véase la Tabla 10.5).

Las tres series que hemos visto hasta ahora contenían solo los dos elementos, carbono e hidrógeno. Sin embargo, es fácil imaginar una serie diferente de moléculas donde uno de los átomos de hidrógeno de la cadena ha sido reemplazado por, pongamos por caso, un átomo halógeno o un grupo hidroxilo ( $-OH$ ). La segunda serie de compuestos se denomina serie de los **alcoholes**. En la Tabla 10.4 podemos ver algunos detalles de los primeros compuestos de la serie homóloga de los alcoholes.

■ Tabla 10.4

Algunos datos de los primeros miembros de la serie homóloga de los alcoholes

Alcohol	Fórmula molecular $C_nH_{2n+2}O$ ( $C_nH_{2n+1}OH$ )	Punto de ebullición/K (a presión atmosférica)	
Metanol	$CH_4O$ ( $CH_3OH$ )	338	Aumento del p.e.
Etanol	$C_2H_6O$ ( $C_2H_5OH$ )	351	
Propan-1-ol	$C_3H_8O$ ( $C_3H_7OH$ )	370	
Butan-1-ol	$C_4H_{10}O$ ( $C_4H_9OH$ )	390	
Pentan-1-ol	$C_5H_{12}O$ ( $C_5H_{11}OH$ )	410	
Hexan-1-ol	$C_6H_{14}O$ ( $C_6H_{13}OH$ )	431	



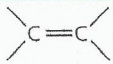

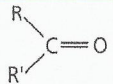
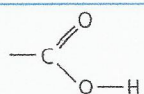
Las propiedades de esta serie de compuestos vienen dictadas por la presencia del grupo  $-\text{OH}$ , que otorga a los alcoholes sus propiedades distintivas. Por este motivo, el grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) se conoce como grupo funcional de los alcoholes.

La presencia de los distintos grupos funcionales en estas series añade la característica distintiva final a nuestra definición de una serie homóloga. En resumen, una serie homóloga es un grupo de compuestos orgánicos que:

- contienen el mismo grupo funcional
- tienen la misma fórmula general y los sucesivos miembros de la serie presentan un grupo adicional  $-\text{CH}_2-$
- tienen propiedades químicas similares
- muestran una gradación constante en determinadas propiedades físicas fundamentales.

En la Tabla 10.5 se muestran algunos de los distintos grupos funcionales presentes en diversas series homólogas. Estos grupos están unidos a la totalidad o a una parte del «eje central» o el «esqueleto» de las moléculas de la serie y otorgan a las moléculas las propiedades distintivas de la «familia» química concreta o serie homóloga.

■ **Tabla 10.5**  
Algunos grupos  
funcionales

Serie homóloga	Grupo funcional y fórmula estructural condensada	Sufijo en el nombre del compuesto	Fórmula general	Estructura del grupo funcional
Alcanos	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-ano	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	*
Alquenos	$-\text{CH}=\text{CH}-$ alqueno	-eno	$\text{C}_n\text{H}_{2n}$	
Alquinos	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ alquino	-ino	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$
Halogenoalcanos	$-\text{X}$ (donde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )	En el nombre se emplea un prefijo (cloro-, bromo-, etc.)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$	$-\text{X}$ (donde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )
Alcoholes	$-\text{OH}$ hidroxilo	-ol	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ o $\text{ROH}$	$-\text{O}-\text{H}$
Aldehídos	$-\text{CHO}$ aldehído (carbonilo)	-al	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ o $\text{RCHO}$	
Cetonas**	$-\text{CO}-$ carbonilo	-ona	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COC}_m\text{H}_{2m+1}$ o $\text{RCOR}'$	
Ácidos carboxílicos	$-\text{COOH}$ o $-\text{CO}_2\text{H}$ carboxilo	ácido -oico	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ o $\text{RCOOH}$	

\*La estructura alcano es el eje central fundamental en el que se insertan los grupos funcionales.

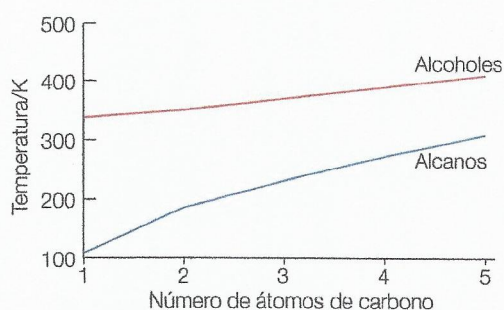
\*\*R Y R' representan cadenas hidrocarbonadas (grupos alquilo) unidos al grupo. Estas cadenas pueden ser idénticas o diferentes (como las que se representan aquí).

## Tendencias en las propiedades físicas dentro de una serie

A partir de las Tablas 10.2 y 10.4 podemos ver que los puntos de ebullición de una serie de compuestos correspondientes a una serie homóloga aumentan de forma constante con el alargamiento de la cadena de carbono. Los alcanos muestran una suave variación en el punto de ebullición, haciéndose menos volátiles a medida que aumenta su masa molecular.

Los alcanos constituyen un punto de partida útil en la consideración del efecto del aumento del tamaño molecular sobre estas propiedades físicas esenciales, porque su naturaleza no polar hace que las únicas fuerzas interactivas entre las moléculas sean las fuerzas de dispersión de London (Capítulo 4). Estas fuerzas están basadas en las interacciones entre dipolos temporales creados por los desplazamientos momentáneos de la distribución electrónica. La intensidad de las fuerzas está relacionada con el número de electrones asociados a la estructura y el área superficial de las moléculas sobre las





■ **Figura 10.9** Representación gráfica del aumento de los puntos de ebullición de los primeros alcanos y alcoholes cuando aumenta la longitud de la cadena



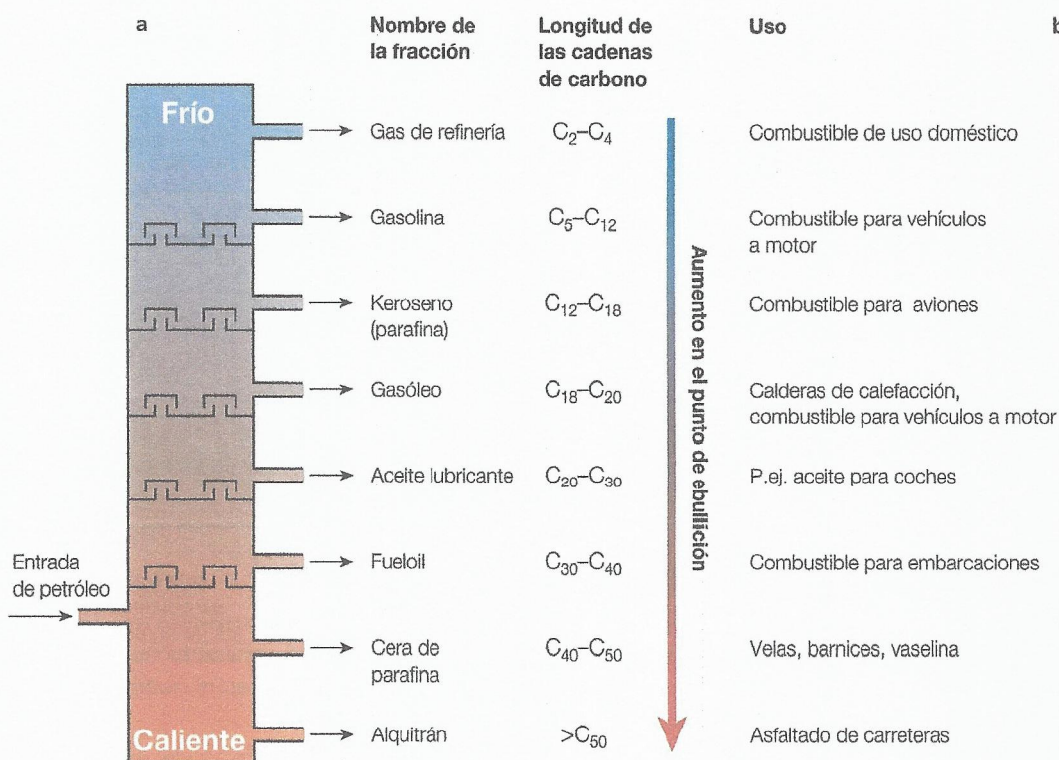
■ **Figura 10.10** Imagen nocturna de una refinería de petróleo

que se pueden extender las interacciones. El aumento de la longitud de la cadena molecular provoca el aumento de ambas características (número de electrones y área superficial) y, en consecuencia, la intensidad de las fuerzas de London aumenta cuando lo hace a su vez el tamaño molecular. Las propiedades físicas que dependen de estas interacciones, como el punto de fusión, el punto de ebullición y la entalpía de vaporización ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ), también muestran un aumento con la longitud de la cadena (Figura 10.9).

Si ampliamos la representación gráfica a moléculas más grandes, el efecto de la adición de cada  $-\text{CH}_2-$  pasa a ser menos significativo a medida que la cadena se alarga; la variación no es lineal, pero sí es regular y suave. El gradiente de las curvas correspondientes al punto de fusión y al de ebullición de los alcanos disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena.

La tendencia en los valores del punto de ebullición de los primeros alcoholes indica también un aumento casi lineal con el aumento del tamaño molecular (Figura 10.9). Todos los valores son significativamente más elevados que los de los alcanos correspondientes, lo que sugiere que en este caso actúan fuerzas intermoleculares más intensas. Analizaremos esta idea con más detalle más adelante en este mismo capítulo (véase la página 349).

El aumento regular del punto de ebullición de los alcanos con el aumento de la longitud de la cadena tiene una enorme importancia desde el punto de vista industrial, ya que es la base del proceso de refinado inicial de destilación fraccionada mediante el cual el petróleo crudo se separa en «fracciones» útiles (Figuras 10.10 y 10.11). El petróleo crudo (o «crudo») es la principal fuente comercial de hidrocarburos para diversos usos como combustibles y productos industriales para la química. En la Figura 10.11 se muestran los componentes presentes en las principales fracciones obtenidas mediante destilación en una refinería de petróleo.



■ **Figura 10.11** a Fracciones obtenidas industrialmente a partir del crudo utilizando una torre de fraccionamiento; b algunos ejemplos de componentes útiles



## ■ Fórmulas de los compuestos orgánicos

### Tipos de fórmulas

Hasta ahora hemos estudiado dos maneras distintas de escribir las fórmulas de las moléculas orgánicas que hemos utilizado como ejemplos. En las Tablas 10.2 y 10.4 se muestran las fórmulas moleculares de los alcanos y los alcoholes, mientras que en la Figura 10.7 se representan las fórmulas estructurales completas de los seis primeros alcanos de cadena lineal. Estos distintos tipos de fórmulas aportan distintos niveles de información y cada uno de ellos es útil a su propia y distintiva manera. Se utilizan tres tipos distintos de fórmulas para los compuestos orgánicos: empíricas, moleculares y estructurales.

La **fórmula empírica** de un compuesto es la proporción más simple y con números enteros de los átomos que contiene (Capítulo 1). Para algunos alcanos, como por ejemplo el metano y el propano, la fórmula empírica coincide con la fórmula molecular real, mientras que para otros esta igualdad no se cumple. Por ejemplo, la fórmula empírica del etano es  $\text{CH}_3$ , mientras que su fórmula molecular es  $\text{C}_2\text{H}_6$ . En la práctica, la fórmula empírica es la que se puede derivar a partir de los datos de porcentajes de composición obtenidos a partir del análisis de combustión, y para poder utilizar estos datos para establecer la fórmula real necesitamos datos sobre la masa molecular relativa ( $M_r$ ) del compuesto.

### Mejora de la instrumentación: determinación práctica de fórmulas

Históricamente, nuestro conocimiento de la composición química de los compuestos y de sus fórmulas provenía del trabajo práctico realizado en el ámbito del análisis elemental. Este análisis era notable, ya que se llevó a cabo en una época en la que no se sabía nada sobre la estructura del átomo o del enlace químico. A este trabajo práctico se le ha denominado análisis gravimétrico y la progresión hacia las técnicas modernas ilustra el modo en que el desarrollo técnico construye y amplía los horizontes científicos. Posteriormente se han añadido métodos más sofisticados al arsenal de técnicas mediante las cuales no solo podemos determinar la composición de los compuestos, sino también sus estructuras.

- La fórmula empírica de un compuesto orgánico se puede obtener a partir de su composición en porcentajes de masa. Para compuestos que solo contienen carbono, hidrógeno y oxígeno se puede determinar mediante un experimento de combustión cuantitativa en un exceso de oxígeno. El número de átomos de carbono de la molécula orgánica se puede calcular midiendo el volumen de dióxido de carbono producido en la combustión completa de un volumen conocido de compuesto gaseoso puro (Capítulo 1).
- La presencia de grupos funcionales se puede determinar mediante pruebas químicas (por ejemplo, el agua de bromo para los alcanos) y espectroscopia con infrarrojos (Capítulo 21).
- La fórmula molecular se puede obtener a partir de la fórmula empírica si se conoce la masa molecular relativa (Capítulo 1). La masa molecular relativa se puede medir con exactitud empleando espectrometría de masas (Capítulo 2).
- Las fórmulas estructurales de los compuestos orgánicos se pueden determinar mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas (Capítulo 21).

La **fórmula molecular** de un compuesto es el verdadero número de átomos de cada tipo presentes en la molécula. Por ejemplo, la fórmula molecular del etano es  $\text{C}_2\text{H}_6$ , la del etanol es  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  y la del ácido etanoico es  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . En el caso de muchos compuestos orgánicos, la fórmula molecular y la fórmula empírica no coinciden. No obstante, la fórmula molecular debe ser un múltiplo entero de la fórmula empírica y, en consecuencia, se puede deducir conociendo tanto la fórmula empírica como la masa molecular relativa ( $M_r$ ) del compuesto.

#### Ejemplo resuelto

La masa molecular relativa de un halogenoalcano es 99. Los cálculos basados en el análisis elemental del compuesto indican que su fórmula empírica es  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . ¿Cuál es la fórmula molecular de este halogenoalcano?

La masa molecular relativa de la fórmula empírica,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , es  $12 + (2 \times 1) + 35,5 = 49,5$

La verdadera masa molecular relativa es 99

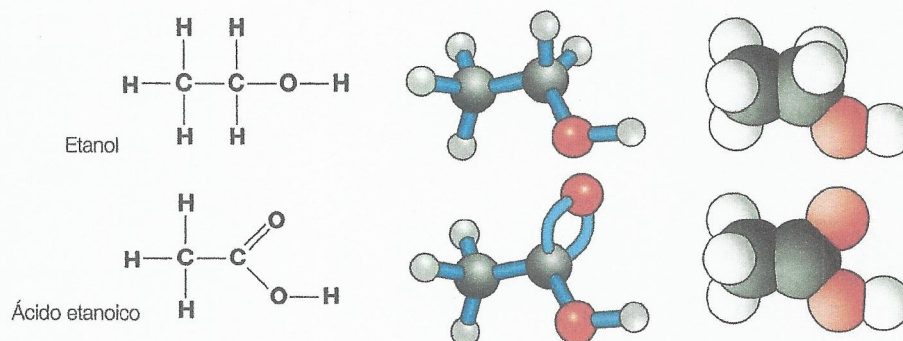
Por tanto, la verdadera fórmula molecular es  $2 \times (\text{CH}_2\text{Cl})$ , es decir,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$



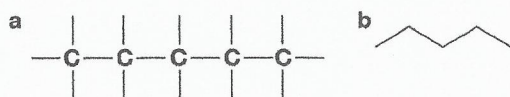
Las fórmulas moleculares como la del etanol ( $C_2H_6O$ ) tienen un valor limitado en el sentido de que no ofrecen indicaciones sobre el grupo o grupos funcionales que aparecen en el compuesto y, por tanto, no nos dan pistas sobre sus propiedades. La fórmula del etanol se escribe a menudo como  $C_2H_5OH$ , que tiene la ventaja de mostrar la presencia del grupo alcohol. De forma análoga, la fórmula del ácido etanoico se escribe  $CH_3COOH$  para indicar la presencia de un grupo ácido carboxílico en la estructura.

■ Figura 10.12

Fórmulas estructurales y modelos del etanol y del ácido etanoico



Estas representaciones de las moléculas comienzan a mostrar exactamente cómo están enlazados los átomos, es decir, la estructura de la molécula. La **fórmula estructural completa** (también conocida como fórmula gráfica o fórmula desarrollada) muestra *todos* los enlaces y átomos (véase la Figura 10.7 para las fórmulas estructurales completas de los seis primeros alcanos). Fíjate en que se deben representar todos los átomos de carbono y, muy importante, todos los hidrógenos. A veces basta con utilizar una **fórmula estructural condensada** que omite los enlaces cuando estos se pueden suponer y que agrupa a los átomos. Así, por ejemplo, el propano se puede escribir como  $CH_3CH_2CH_3$ , y el butano se puede escribir como  $CH_3CH_2CH_2CH_3$  o como  $CH_3(CH_2)_2CH_3$ . En la Figura 10.12 se muestran las fórmulas estructurales completas, con modelos, de dos compuestos orgánicos importantes: el etanol y el ácido etanoico.



■ Figura 10.13 Fórmula esquelética del pentano.


En a los átomos de hidrógeno simplemente se han omitido. En b no hay ningún tipo de símbolo para los átomos; los átomos de carbono (con el número adecuado de átomos de hidrógeno) están ubicados en las juntas

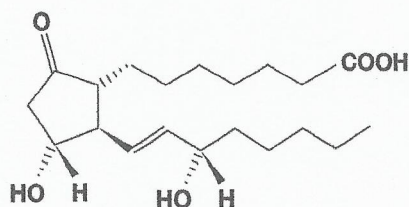
Es importante que ninguna fórmula estructural sea ambigua y que solo haya una posible estructura que se pueda describir mediante la fórmula cuando esta se escribe.

En una fórmula estructural es posible omitir los átomos de hidrógeno, en cuyo caso tenemos lo que se denomina estructura esquelética o **fórmula esquelética** (Figura 10.13), que puede resultar muy útil en caso de moléculas complejas.

La fórmula esquelética del tipo que aparece en la Figura 10.13a se usa en muy contadas ocasiones y no debería usarse en una respuesta de examen. Las fórmulas esqueléticas del tipo que aparece en la Figura 10.13b pueden resultar muy útiles para escribir estructuras alternativas y para representar moléculas de sustancial complejidad (Figura 10.14). Emplearemos este tipo de estructura esquelética más adelante en el texto cuando calculemos los posibles isómeros estructurales para una fórmula molecular dada.

Existen otras maneras de abreviar una fórmula:

- A veces no necesitamos mostrar con detalle el hidrocarburo (o alquilo) que forma parte de la molécula; por tanto, lo podemos abreviar con la letra R.
- Para las moléculas que contienen un anillo de benceno (compuestos aromáticos), empleamos  para representar el anillo.



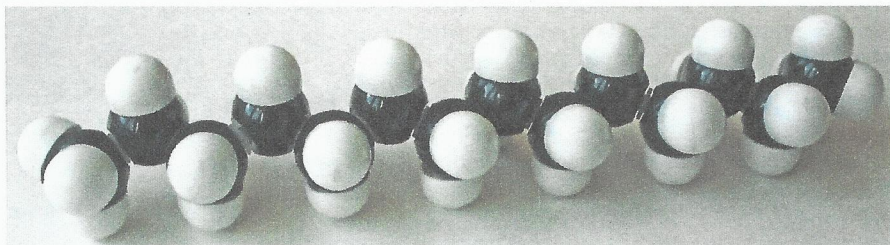
■ Figura 10.14 Representación de la estructura de una prostaglandina en forma esquelética. En esta estructura aparecen algunos enlaces dobles y también se emplea la notación espacial para dar idea de la disposición tridimensional



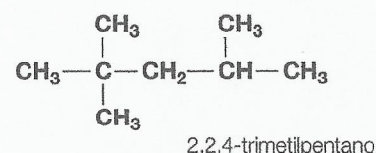
## ■ Cadenas y anillos

Cuando hemos estudiado la serie de hidrocarburos de los alcanos, hemos descrito las moléculas como cadenas que se amplían mediante la adición de una unidad  $-\text{CH}_2-$  a medida que progresamos en la serie. A estas moléculas a menudo se las describe como **hidrocarburos de cadena simple** porque no surgen ramas de la cadena principal. No obstante, como cada átomo de carbono está asociado a una disposición tetraédrica de enlaces, la progresión tiene realmente forma de zigzag (Figura 10.15).

■ **Figura 10.15**  
Un modelo del alcano,  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  en el que se muestra la cadena en forma de zigzag de los átomos de carbono



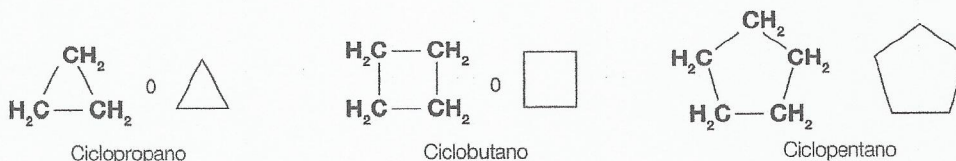
Existe un importante grupo de compuestos formado por moléculas de hidrocarburos que sí son verdaderas moléculas de **cadena ramificada**. Uno de los más importantes es el 2,2,4-trimetilpentano, cuyas propiedades de ignición son la base para la puntuación de octanos de la gasolina de los coches. El sistema empleado para numerar las posiciones en las que las ramas se unen a la cadena hidrocarbonada principal se resumen en la página 335.



En el estudio de las propiedades generales de los hidrocarburos es importante comprender claramente el significado de dos términos más, los términos **saturado** e **insaturado**. Los alcanos son hidrocarburos saturados porque todos los enlaces entre C y C de la cadena son enlaces simples. Las moléculas tienen el máximo número de átomos de hidrógeno posible unido a la cadena de carbono. Si en la cadena hay un enlace  $\text{C}=\text{C}$ , se podrían unir más hidrógenos a la cadena y se dice que la molécula es insaturada. Por tanto, los alquenos son una serie de hidrocarburos insaturados y lo mismo se puede decir para los alquinos, que también son hidrocarburos insaturados.

Las moléculas como el butano,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , tienen sus átomos de carbono conectados en una cadena. Los átomos de carbono también se pueden unir formando anillos, en cuyo caso se dice que se ha formado una molécula **cíclica**. Las estructuras de estas moléculas de hidrocarburos cíclicas se acostumbra a representar mediante el polígono apropiado, en el que los vértices representan un átomo de carbono junto con los átomos de hidrógeno unidos a él (de forma similar a las estructuras esqueléticas de las cadenas de alcanos). La fórmula general de los cicloalcanos es  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . En la Figura 10.16 se muestran algunos ejemplos de estos cicloalcanos.

■ **Figura 10.16**  
Estructura de los tres primeros miembros de la serie homóloga de los cicloalcanos



A pesar de su fórmula general, los cicloalcanos son moléculas saturadas y no se deben confundir con los alquenos. Hay una serie de cicloalquenos insaturados que incluye compuestos como el ciclopenteno y el ciclohexeno.



## Enlace con la teoría del conocimiento

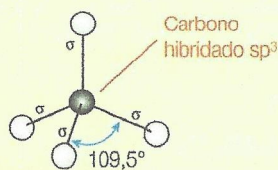
### Representación de fórmulas en 3-D

La química se encuentra inmersa en simbolismos de todo tipo. Entre los más importantes se encuentran los símbolos que utilizamos para representar y transmitir nuestras ideas sobre lo «invisible» a nivel molecular y atómico. Las moléculas orgánicas son tan complejas que se han desarrollado distintas formas de representar las fórmulas de estos complejos según la cantidad de información que se requiera.

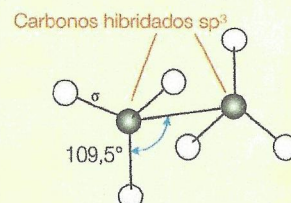
Sin embargo, los sistemas de símbolos tienen sus limitaciones. Cuando representamos moléculas orgánicas sobre el papel bidimensional por lo general empleamos fórmulas estructurales en las que aparecen ángulos de  $90^\circ$  y de  $180^\circ$  para representar los enlaces, porque esta es la forma más clara de representarlos en este contexto. No obstante, con este sistema no representamos la verdadera geometría de la molécula. Cuando el carbono forma cuatro enlaces simples, como en el caso del metano o del etano, la disposición es tetraédrica con los enlaces separados entre sí un ángulo de  $109,5^\circ$  (Figura 10.17a y b). Cuando forma un enlace doble, como en el eteno, la disposición es trigonal plana, con enlaces separados  $120^\circ$  (Figura 10.17b). (El eteno es el primer miembro de la serie homóloga denominada serie de los alquenos, en la que las moléculas contienen un enlace doble  $C=C$ , véase la Tabla 10.5.)

Estos ángulos de enlace son consistentes con la hibridación de los orbitales atómicos del átomo de carbono que participa en los enlaces: hibridación  $sp^3$  en el caso del metano e hibridación  $sp^2$  en el caso del eteno (véase el Capítulo 14). Para algunas moléculas es especialmente útil representar las posiciones tridimensionales relativas de los átomos o grupos situados alrededor de un determinado átomo de carbono (la estereoquímica de la molécula). Para ello, el convenio es que un enlace que se dirige hacia fuera del plano del papel se representa como una cuña sólida que se ensancha, mientras que un enlace que está dirigido hacia dentro del plano del papel se representa como una línea discontinua (Figura 10.17b). En la Figura 10.18 se representan modelos que ilustran los enlaces de algunas moléculas de hidrocarburos simples.

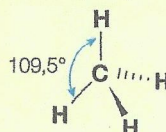
a Metano,  $CH_4$



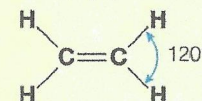
Etano,  $C_2H_6$



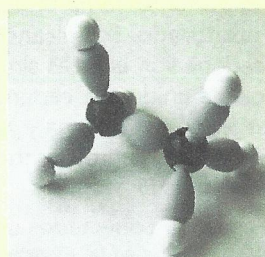
b Metano,  $CH_4$



Eteno,  $C_2H_4$



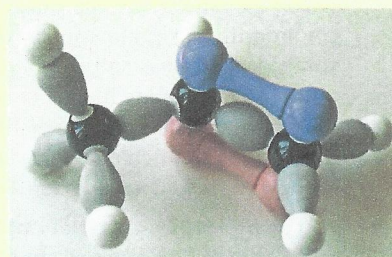
■ **Figura 10.17** a La hibridación de cada átomo de carbono de cualquier alcano es una hibridación  $sp^3$ . b Diagramas donde se representan los ángulos de enlace del metano y del eteno



Etano



Eteno



Propeno

■ **Figura 10.18** Estos modelos ilustran la forma de la molécula situada alrededor de cada átomo de carbono y los enlaces sigma ( $\sigma$ ) y pi ( $\pi$ ) de estas moléculas. El modelo del propeno muestra claramente las diferentes orientaciones de los átomos de carbono en el interior de la misma molécula

El eteno es una molécula lineal con los núcleos de los cuatro átomos de la molécula en línea recta. Ambos ángulos de enlace son de  $180^\circ$  y los orbitales atómicos de ambos átomos de carbono muestran hibridación  $sp$  (véase el Capítulo 14).

## Isomerismo estructural

La complejidad y la diversidad de la química orgánica se ven aumentadas por el hecho de que las fórmulas moleculares en las que interviene un número razonable de átomos de carbono pueden representar varias estructuras diferentes, es decir, diferentes compuestos. En el caso de la serie de los alcanos (fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ ), las primeras tres fórmulas,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  y  $C_3H_8$ , no presentan ambigüedad: los átomos no se pueden disponer de otra manera que la representada en la Figura 10.7.

Sin embargo, si observamos la fórmula estructural condensada del butano,  $CH_3CH_2CH_2CH_3$ , existe una manera alternativa de disponer los átomos en la que aparece una cadena ramificada. Esta forma alternativa es  $CH_3CH(CH_3)CH_3$ , donde hay un grupo  $-CH_3$  que se ramifica desde el átomo de carbono central. En la Figura 10.19 se muestran las fórmulas estructurales completas de estas dos formas.



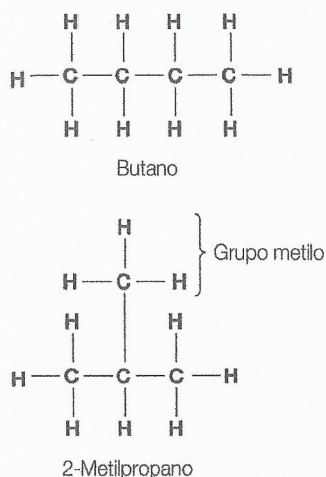


Figura 10.19 Dos isómeros de la fórmula  $C_4H_{10}$

Estas dos posibles formas en las que los átomos de carbono e hidrógeno se pueden enlazar son ambas válidas, ya que cada átomo de carbono tiene cuatro enlaces y cada átomo de hidrógeno tiene uno. Las dos estructuras representan diferentes compuestos: uno es el butano y el otro es el 2-metilpropano (antiguamente denominado *iso-butano*). Sus propiedades químicas son muy similares, pero sus propiedades físicas muestran diferencias. Por ejemplo, los dos compuestos tienen puntos de fusión y de ebullición distintos. Cuando dos o más complejos tienen la misma fórmula molecular pero distintas fórmulas estructurales se dice que son **isómeros estructurales**.

El primer ejemplo de isomerismo en la serie de los alcoholes se produce con el propanol y el butanol. En este caso el isomerismo depende del hecho de que el grupo alcohol ( $-OH$ ) se puede unir al átomo de carbono final o a un átomo situado en medio de la cadena (Figura 10.20).

A la hora de calcular posibles isómeros es importante que tengas en cuenta las limitaciones de la representación bidimensional de las estructuras sobre el papel. Así, las estructuras representadas en las Figuras 10.21 a y 10.21 b no son en absoluto isómeros. En la Figura 10.21a, la cadena parece «doblar una esquina» sobre el papel, pero recuerda que, en realidad, la estructura alrededor de cada átomo de carbono es tetraédrica y que hay rotación libre alrededor de cada enlace. En la Figura 10.21b, una de las estructuras coincide con la otra si doblamos el papel por la mitad. Es fundamental que recordemos que *los isómeros son compuestos con la misma fórmula molecular pero diferentes disposiciones de los átomos en el interior de las moléculas*.

Figura 10.20

Los dos isómeros estructurales del butanol

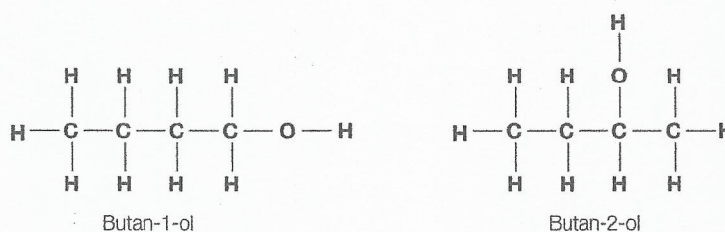
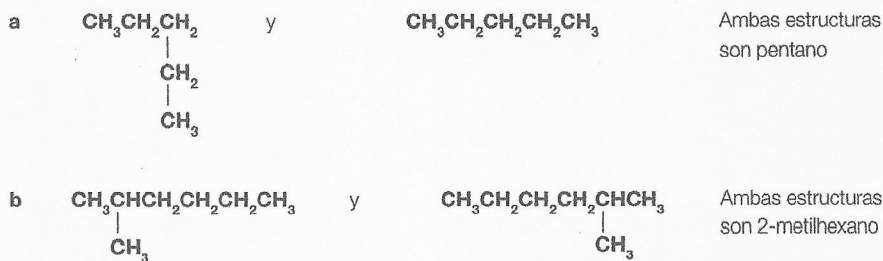


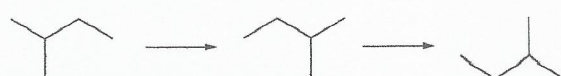
Figura 10.21

Fórmulas estructurales que se podrían confundir con isómeros



## ■ Deducción de las fórmulas estructurales de los alcanos

Después del butano, cuanto más larga es la cadena de carbono, mayor es el número de isómeros estructurales posibles para una fórmula molecular dada. Por ejemplo, hay 75 isómeros con la fórmula  $C_{10}H_{22}$  y más de 350 000 con la fórmula  $C_{20}H_{42}$ ! Cuando intentamos calcular los distintos isómeros de cadena lineal y ramificada que se ajustan a una fórmula molecular concreta, es importante recordar los puntos que hemos mencionado anteriormente respecto a la rotación libre en un enlace simple  $C-C$ , y no dejarnos engañar por las limitaciones de la representación bidimensional de las estructuras moleculares. A menudo, solo la simplicidad de la fórmula esquelética puede ayudar a clarificar las posibilidades. En la Figura 10.22 se muestran las fórmulas esqueléticas de dos posibles isómeros ramificados del  $C_5H_{12}$ .



Estas tres estructuras pueden parecer distintas, pero en realidad es la misma estructura rotada de diferentes formas sobre el papel

Figura 10.22 Uso de las fórmulas esqueléticas para establecer cuáles de estas estructuras son isómeros y cuáles no lo son, ¿cómo ocurre en este caso!

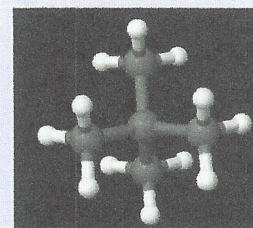
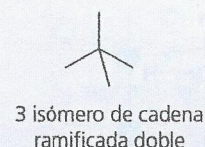
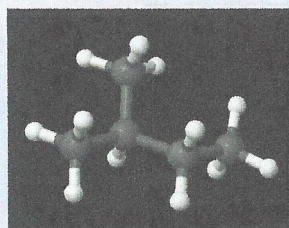
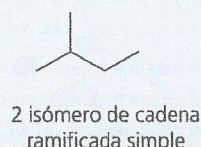
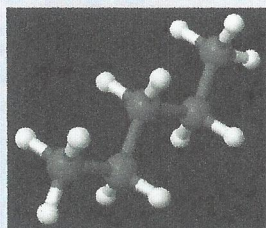
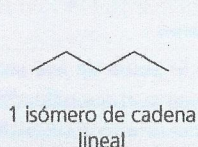


## Ejemplo resuelto

Utiliza las pistas que proporciona la Figura 10.22 para calcular todos los isómeros estructurales (de cadena lineal y ramificada) que corresponden a las fórmulas moleculares siguientes:

a  $C_5H_{12}$ b  $C_6H_{14}$ 

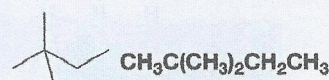
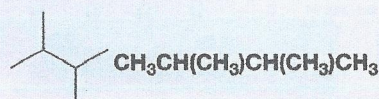
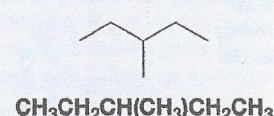
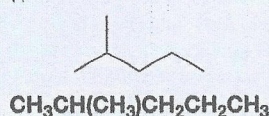
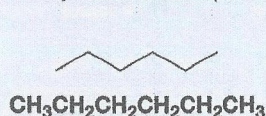
a Hay tres isómeros posibles para  $C_5H_{12}$ . Las fórmulas esqueléticas ayudan a visualizarlos.



Las fórmulas estructurales condensadas son:



b Hay cinco isómeros posibles para  $C_6H_{14}$ .



## ■ Nomenclatura de los alcanos

Acabamos de ver lo complicado que puede llegar a ser poner nombres en una única serie homóloga de compuestos orgánicos. En este contexto es muy importante disponer de un método sistemático para nombrar compuestos que sea universal y no presente ambigüedad y, por ese motivo, la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) ha diseñado un sistema que cumple estos requisitos.

Los nombres metano, etano, propano y butano no parecen seguir una lógica, excepto porque acaban en -ano, lo cual indica que todos ellos son *alcanos* (véase la Figura 10.7). Si observamos los nombres de los siguientes miembros de la serie podemos empezar a comprender el sistema de nomenclatura empleado por la IUPAC. A partir de  $n = 5$ , el sufijo -ano se pone a continuación del prefijo griego para los números. Para acordarnos de estos prefijos basta con que recordemos los nombres de las figuras geométricas: *pentágono*, *hexágono*, *heptágono* etc. En la Tabla 10.6 se muestran los nombres de los alcanos de cadena lineal.

■ Tabla 10.6  
Nomenclatura de  
los alcanos

Prefijo del nombre	Número de átomos de carbono en la cadena	Nombre del alcano	Estructura condensada
Meth-	1	Metano	$CH_4$
Eth-	2	Etano	$CH_3CH_3$
Prop-	3	Propano	$CH_3CH_2CH_3$
But-	4	Butano	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
Pent-	5	Pentano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
Hex-	6	Hexano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

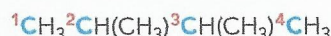


En el caso de los isómeros ramificados de los alcanos, el sistema necesita asignar nombres que se apliquen a los grupos de átomos de la cadena lineal. En la Tabla 10.7 podemos ver los nombres asignados a los hidrocarburos de cadena lineal de diferentes longitudes. Podemos observar que se emplean los mismos prefijos para designar el número de átomos de carbono, seguidos del sufijo *-ilo*. Estos grupos se suelen denominar grupos alquilo.

Nombre de la cadena secundaria (grupo R)	Estructura condensada
Metilo	$-\text{CH}_3$
Etilo	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$
Propilo	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Butilo	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

■ **Tabla 10.7** Nombres de algunos grupos alquilo

Si conocemos las partes que componen los nombres de los alcanos, podemos generar tanto el nombre de las moléculas de cadena lineal como el de las de cadena ramificada siguiendo unas etapas simples. En el ejemplo que presentamos a continuación podemos ver cómo seguir estos pasos en uno de los isómeros del  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  identificado anteriormente, es decir, el único al que le corresponde la estructura condensada:



**Paso 1** En primer lugar, debemos identificar la cadena de átomos de carbono continua más larga, que es la que nos da la raíz del nombre empleando los prefijos de la Tabla 10.6. En la identificación de esta cadena no debemos dejarnos confundir por el modo en que se representa la molécula sobre el papel, ya que a veces una misma molécula se puede representar de forma diferente como consecuencia de la rotación libre alrededor de los enlaces simples C–C.

Por tanto, en el ejemplo que estamos analizando, la cadena más larga es la que tiene cuatro átomos de carbono (identificada en azul en la estructura anterior). Esta molécula es una forma de butano.

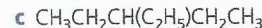
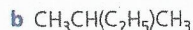
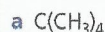
**Paso 2** A continuación debemos identificar y nombrar las cadenas laterales o grupos de sustitución para formar la primera parte o prefijo del nombre (véase la Tabla 10.7). En nuestro caso hay dos grupos metilo distintos.

**Paso 3** Cuando hay más de una cadena secundaria del mismo tipo, como en este caso, debemos emplear los prefijos *di-*, *tri-*, *tetra-* y así sucesivamente. Si hay varias cadenas laterales en el interior de la molécula debemos ponerlas en orden alfabético. Aquí hay dos grupos metilo; por tanto, debemos poner el prefijo *dimetil*.

**Paso 4** Ahora debemos identificar la posición de las cadenas laterales. Lo haremos mediante un número que se refiere a la posición que ocupa el átomo de carbono dentro de la raíz. La cadena de carbono se numera comenzando por el extremo que otorga a los grupos de sustitución los números menores. En nuestro caso uno de los grupo metilo está unido al átomo de carbono número 2 y el otro al número 3. Estos números, 2 y 3, preceden al nombre, por tanto, nuestro compuesto es el 2,3-dimetilbutano.

### Ejemplo resuelto

Nombra los siguientes hidrocarburos:



- a** Observa cuidadosamente esta estructura. La cadena más larga consta de tres átomos de carbono y el átomo central tiene dos grupos metilo unidos a él. El nombre de este compuesto es 2,2-dimetilpropano.
- b** Nuevamente debemos considerar con cuidado esta estructura. La cadena más larga consta de cuatro átomos de carbono y el grupo metilo está unido al segundo carbono. El nombre de este compuesto es 2-metilbutano.
- c** La cadena más larga de esta molécula consta de cinco átomos de carbono y hay un grupo etilo unido al tercer carbono de la cadena. El nombre de esta estructura es 3-etilpentano.

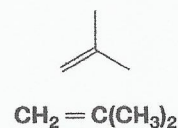
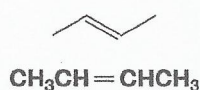
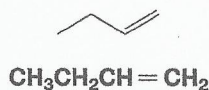
## ■ Deducción de las fórmulas estructurales de los alquenos

La segunda serie homóloga de los hidrocarburos es la de los alquenos (véase la Tabla 10.5). Estos compuestos se distinguen por el hecho de que contienen un doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  en algún punto de la cadena hidrocarbonada y su fórmula general es  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . El alqueno más simple es el eteno,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , y la serie se construye añadiendo un grupo  $-\text{CH}_2-$  a la cadena. Las moléculas de alqueno que contienen más de tres átomos de carbono pueden tener el doble enlace en distintas



3 ¿A cuántos isómeros de cadena les corresponde la fórmula molecular  $C_5H_{10}$ ? Recuerda que el doble enlace se puede desplazar y que la cadena puede ser lineal o ramificada. Hay un total de cinco isómeros estructurales del  $C_5H_{10}$  a determinar.

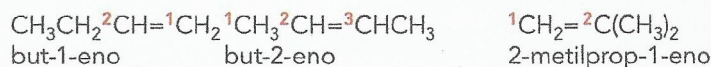
posiciones a lo largo de la cadena y esta también puede estar ramificada. Por tanto, hay dos isómeros de cadena lineal y uno de cadena ramificada que corresponden a la fórmula  $C_4H_8$ .



## ■ Nomenclatura de los isómeros de los alquenos y alquinos no cíclicos

El sistema de la IUPAC para nombrar los compuestos orgánicos se amplía a la nomenclatura de los alquenos mediante la especificación de cómo se debe indicar la posición del doble enlace en la cadena. Los nombres fundamentales de los alquenos se componen de forma similar al caso de los alcanos, teniendo en cuenta que los nombres de los alquenos terminan en -eno en lugar de terminar en -ano. Necesitamos añadir una quinta etapa a las etapas que hemos enumerado anteriormente para indicar la posición del doble enlace  $C=C$  en la cadena:

**Paso 5** La posición del doble enlace se especifica insertando el número del átomo de carbono en el que se «inicia» el doble enlace  $C=C$ . Por tanto, los dos isómeros de cadena lineal del  $C_4H_8$  se denominan but-1-eno y but-2-eno, mientras que el isómero de cadena ramificada se denomina 2-metilprop-1-eno (nombrado según las reglas descritas anteriormente).



En la nomenclatura de los alquinos necesitamos también una quinta etapa porque debemos especificar la posición del triple enlace carbono-carbono. El alquino más simple es el etino,  $C_2H_2$ , y la serie se desarrolla nuevamente mediante la adición de un grupo  $-CH_2-$  a la cadena. La primera molécula de alquino que puede mostrar isomerismo como consecuencia de una diferencia de posición del triple enlace es el butino, en el que el triple enlace puede estar en posición central o bien en el extremo de la molécula. La primera molécula de alquino que puede mostrar un isómero de cadena ramificada debe contener cinco átomos de carbono.

4 a ¿Cuáles son los nombres de los siguientes alquenos?

- i  $CH_3CH=CHCH_2CH_2CH_3$
- ii  $CH_3CH_2CH(CH_3)CH=CH_2$
- iii  $CH_2=C(CH_3)CH_2CH=CH_2$

b ¿Cuáles de estas moléculas son isómeros entre sí?

c Indica los nombres y las fórmulas estructurales de los alquinos con fórmula molecular  $C_5H_8$ .

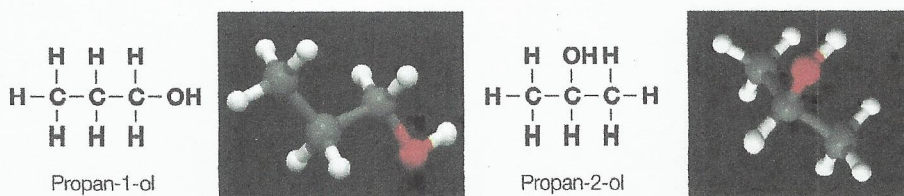
## ■ Introducción a la diversidad de los compuestos orgánicos

Los distintos grupos funcionales que se enumeran en la Tabla 10.5 dan lugar a varias series homólogas diferentes que comienzan a ilustrar la diversidad de los compuestos orgánicos. Hay cuatro grupos funcionales que contienen oxígeno con sufijos característicos que aparecen en el extremo del nombre del compuesto orgánico. Los grupos haluro tienen prefijos característicos.

### Alcoholes: fórmula general $R-OH$ o $C_nH_{2n+1}OH$

Estos compuestos se caracterizan por la presencia de un grupo hidroxilo ( $-OH$ ). Los nombres de los alcoholes terminan en -ol y la posición del grupo se designa mediante el número del átomo de carbono en la cadena. Por tanto, el  $CH_3CH_2CH_2OH$  y el  $CH_3CH(OH)CH_3$  se conocen como propan-1-ol y propan-2-ol, respectivamente (Figura 10.23).

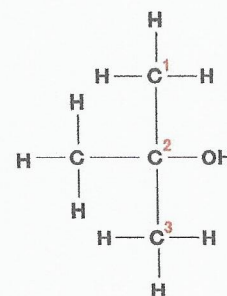
■ **Figura 10.23**  
Estructuras del  
propan-1-ol y el  
propan-2-ol





El grupo alcohol puede ir unido a cualquier átomo de carbono de una cadena lineal o de una estructura ramificada. La estructura del compuesto  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_3$  se muestra en la imagen de la derecha.

La cadena más larga consta en este caso de tres átomos de carbono, con el grupo metilo y el grupo hidroxilo unidos al carbono número 2 de la cadena. El nombre de este compuesto es, por tanto, 2-metilpropan-2-ol.

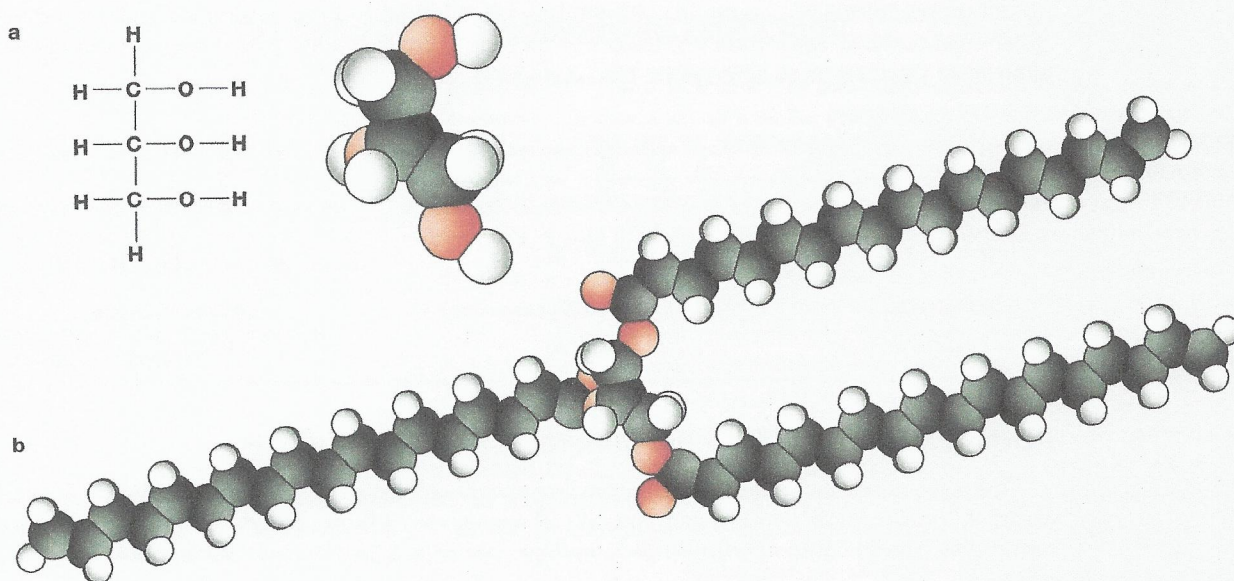


### Perspectivas adicionales

### Estructuras alcohol más complejas (alcohol)

Acabamos de ver que la fórmula estructural condensada del 2-metilpropan-2-ol es  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_3$ . Todavía podemos condensar más esta fórmula y escribir  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ , pero se podría argumentar que esta condensación hace todavía más difícil la interpretación de la fórmula. Un exceso de condensación puede llevar a una pérdida de definición que nos puede confundir.

Hay una serie de moléculas orgánicas importantes que contienen más de un grupo hidroxilo. Algunos compuestos contienen dos y tres grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) unidos a una raíz de hidrocarburo. El líquido anticongelante para coches es el etano-1,2-diol,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ . El glicerol, que es un importante compuesto del ámbito de la bioquímica porque es el componente central de los triglicéridos, tiene la estructura  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ . El nombre sistemático que asigna la IUPAC al glicerol es propano-1,2,3-triol (Figura 10.24). Fíjate en el uso de los prefijos *di-* y *tri-* en este contexto.



■ **Figura 10.24** El glicerol (propano-1,2,3-triol) (a) se combina con tres moléculas de ácido esteárico para formar un éster (b) que se encuentra en la grasa animal

Cuando tratamos con estructuras más complejas que pueden contener más de un grupo funcional, es importante que tengamos en cuenta que existe una jerarquía en los grupos funcionales a la hora de nombrar compuestos. Por ejemplo, el ácido carboxílico y el grupo aldehído siempre tienen prioridad. Por tanto, el compuesto llamado ácido láctico, del que es posible que hayas oído hablar en relación con los calambres musculares, tiene la fórmula condensada  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ . El nombre sistemático del ácido láctico es ácido 2-hidroxipropanoico; en este caso el grupo ácido tiene prioridad en el nombre, de modo que nos vemos forzados a nombrar al grupo  $-\text{OH}$  como grupo hidroxilo.



## Aldehídos: fórmula general $R-CHO$ o $C_nH_{2n+1}CHO$

El grupo  $-CHO$  siempre se encuentra en el extremo de la cadena de carbono, es decir, siempre es terminal. Por tanto, al átomo de carbono del grupo aldehído siempre le corresponde el número 1 sea cual sea el tipo de conteo de átomos que se realice. Como consecuencia, generalmente no es necesario especificar la posición del grupo aldehído en el nombre del compuesto (véase el ejemplo final en la Figura 10.25). Los nombres de los aldehídos suelen terminar en *-al*.

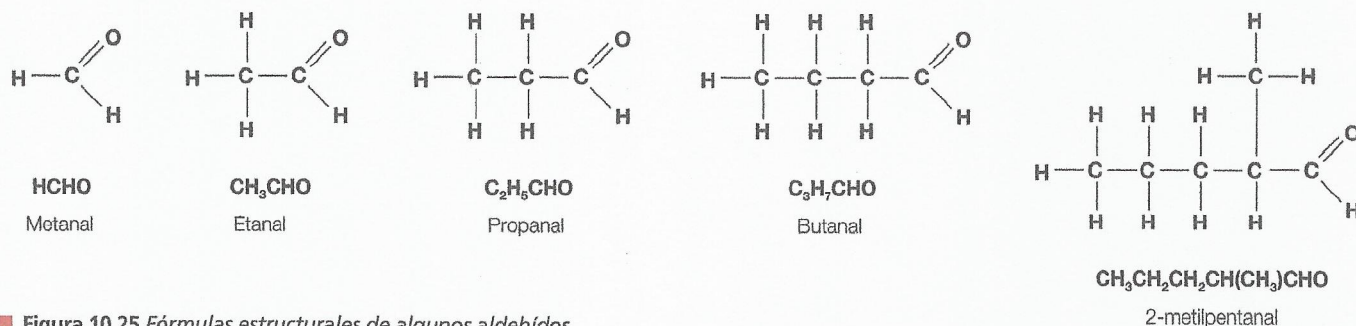
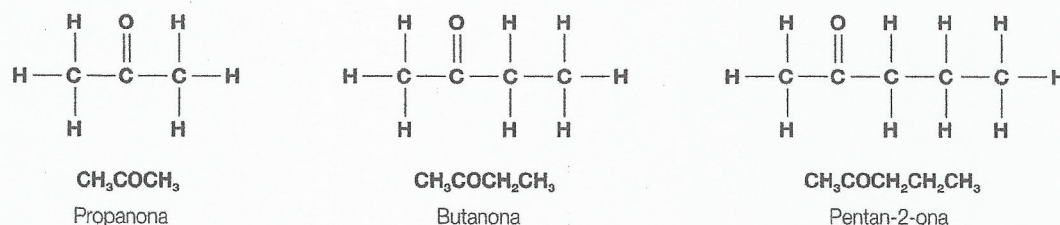


Figura 10.25 Fórmulas estructurales de algunos aldehídos

## Cetonas: fórmula general $R-CO-R'$ , donde $R'$ representa o bien el mismo grupo alquilo que $R$ o bien un grupo alquilo distinto

El nombre de una cetona siempre termina con el sufijo *-ona*. El grupo se puede insertar en cualquier lugar de la cadena hidrocarbonada excepto en el extremo. Por tanto, el átomo de carbono del grupo cetona se cuenta una vez establecida la longitud de la cadena y su posición debe figurar en el nombre, salvo para los dos primeros miembros de la serie (para los que no hay posición alternativa y por tanto es innecesario dar un número de posición).

Figura 10.26  
Fórmulas y estructuras  
de algunas cetonas



## Ácidos carboxílicos: fórmula general $R-COOH$ o $R-CO_2H$

Todos los nombres de los ácidos carboxílicos terminan en *-oico* (y van precedidos de la palabra *ácido*). El grupo ácido siempre es terminal y el átomo de carbono situado en el centro del grupo siempre se cuenta como el primero de la cadena, por muy compleja que sea la molécula.

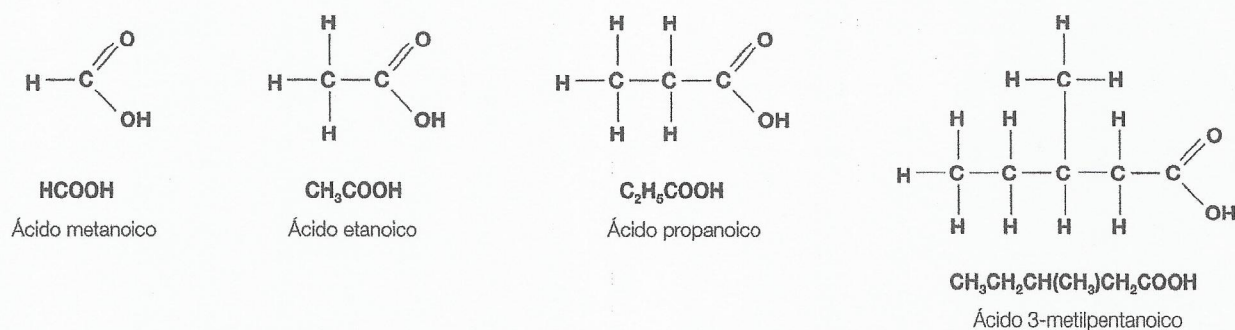


Figura 10.27 Fórmulas estructurales de algunos ácidos carboxílicos



## Halogenoalcanos: fórmula general R-X, donde X = F, Cl, Br, I

Los halogenoalcanos constituyen un grupo de compuestos importante y útil. Su estructura es directa, en el sentido de que el átomo halógeno simplemente sustituye al átomo de hidrógeno en la estructura hidrocarbonada, ya sea una cadena lineal o ramificada.

Los halogenoalcanos se nombran de manera distinta a las demás series homólogas que hemos analizado hasta ahora. En los aldehídos, las cetonas y los ácidos carboxílicos, la parte del nombre del compuesto que indica el grupo funcional se pone como sufijo, al final del nombre. En cambio, en los halogenoalcanos, el halógeno se designa en forma de prefijo: *fluoro-*, *cloro-*, *bromo-* o *yodo-*. Para numerar el átomo de carbono al que va unido el halógeno seguimos las directrices ya establecidas anteriormente.

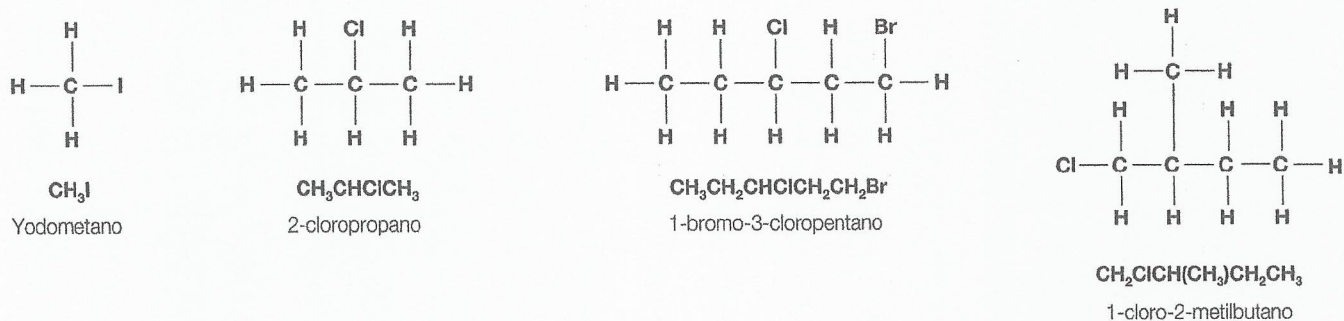


Figura 10.28 Fórmulas estructurales de algunos halogenoalcanos

## Resumen del isomerismo estructural

Cuando exploramos las distintas maneras en las que a las moléculas orgánicas les puede corresponder la misma fórmula molecular pero diferentes estructuras, o conectividad, podemos identificar dos formas distintas de isomerismo estructural: el isomerismo de cadena, que comporta la ramificación del eje central de hidrocarburos de la molécula, y el isomerismo de posición, en el que el grupo funcional se une en un punto distinto a la cadena. En la Figura 10.29 se resumen las distintas formas de isomerismo estructural.

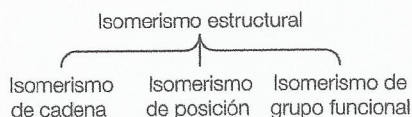
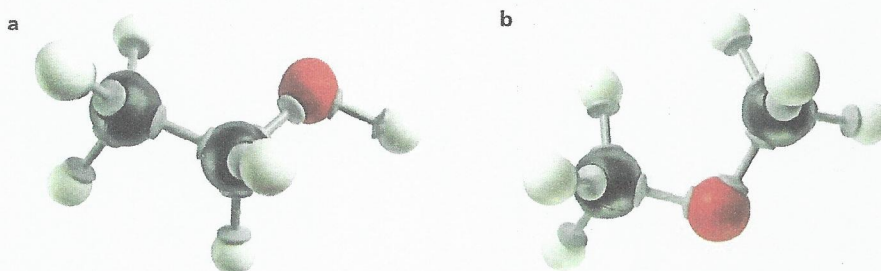


Figura 10.29 Las distintas formas de isomerismo estructural

En el resumen se indica una tercera forma de isomerismo estructural en el que los isómeros pertenecen a una serie homóloga completamente diferente. En este caso, los isómeros muestran propiedades muy distintas porque los grupos funcionales presentes en los isómeros son completamente diferentes. Por este motivo, este tipo de isomerismo se conoce como isomerismo de grupo funcional.

El etanol,  $C_2H_5OH$ , y el metoximetano,  $CH_3OCH_3$  (Figura 10.30) son dos isómeros de grupo funcional. A ambas moléculas les corresponde la fórmula molecular  $C_2H_6O$ , pero uno es un alcohol y el otro es el ejemplo más simple de éter. Los éteres son moléculas en las que la cadena hidrocarbonada se rompe por la inserción de un átomo de oxígeno (los estudiaremos en el siguiente apartado).

Figura 10.30 Modelos de los isómeros de grupo funcional con fórmula  $C_2H_6O$ : a etanol y b metoximetano



## Otros grupos funcionales

Existen varios grupos funcionales más. Uno de estos grupos es fundamental para una rama de la química orgánica basada en los hidrocarburos aromáticos (**arenos**). Dos grupos más amplían el ámbito de los compuestos que contienen carbonos, mientras que los compuestos restantes forman la importante serie de compuestos que contienen nitrógeno.



Estas series homólogas adicionales se resumen en la Tabla 10.8 y en las notas que la siguen.

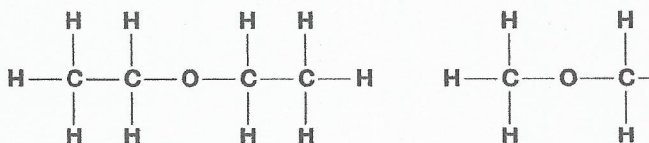
■ **Tabla 10.8**  
Otros grupos funcionales

Serie homóloga	Grupo funcional y fórmula estructural condensada	Sufijo en el nombre del compuesto	Fórmula general	Estructura del grupo funcional
éteres	$R-O-R'$ éter	alcoxi- (prefijo)	$C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m+1}$	
ésteres	$R-COO-R'$ éster	-oato	$C_nH_{2n+1}COOC_mH_{2m+1}$	
aminas	$R-NH_2$ amino	-amina (o prefijo amino-)	$C_nH_{2n+1}NH_2$	
amidas	$R-CONH_2$ carboxamida	-amida	$C_nH_{2n+1}CONH_2$	
nitrilos	$R-CN$ nitrilo	-nitrilo	$C_nH_{2n+1}CN$	$-C \equiv N$
arenos	fenil-	-benceno (o prefijo fenil-)	$C_6H_5-$	

### Éteres: fórmula general $R-O-R'$ , donde $R'$ es un grupo alquilo

Los éteres son moléculas con un átomo de oxígeno insertado en la cadena hidrocarbonada. Son disolventes volátiles y se nombran según los dos grupos alquilo que contienen (véase la Figura 10.31). Los éteres contienen dos cadenas de carbono (grupos alquilo o  $R$ ) separadas por un átomo de oxígeno, a diferencia de las series homólogas que hemos considerado hasta ahora y que están basadas en una única cadena de carbono. Los éteres son isómeros de los alcoholes pero son más volátiles que estos porque, a pesar de contener oxígeno, no se pueden formar enlaces de hidrógeno entre las moléculas. No se mezclan con el agua porque no pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. El éter al que se hace referencia de manera habitual es el etoxietano (dietiléter), que se empleaba en el pasado como anestésico.

■ **Figura 10.31**  
Estructuras del etoxietano y del metoxipropano; ambos son isómeros del butanol



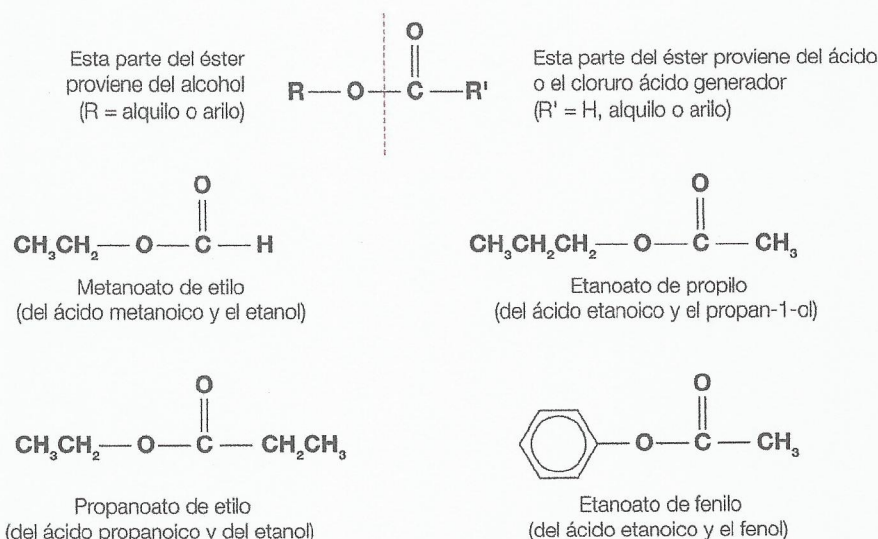
### Ésteres: fórmula general $R-COO-R'$ , donde $R'$ es un grupo alquilo

Los ésteres se derivan de la reacción de los ácidos carboxílicos con un alcohol. La primera parte del nombre denota el ácido del que se deriva el compuesto y es la parte de la estructura que contiene el grupo carbonilo  $>C=O$ . Así, un «etanoato» es el producto obtenido a partir del ácido etanoico y así sucesivamente. La segunda parte del nombre de un éster se toma del grupo alquilo del alcohol a partir del cual se ha sintetizado.



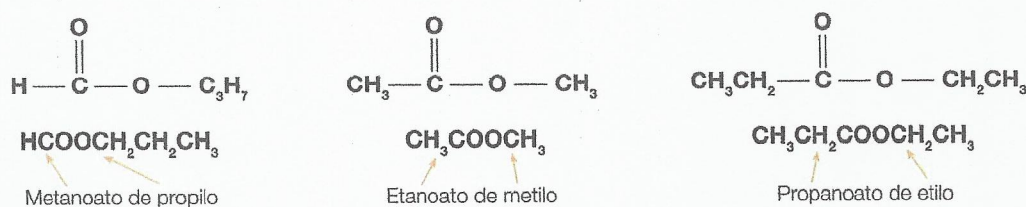
En la Figura 10.32 se muestran algunos ejemplos de ésteres: metanoato de etilo, etanoato de propilo, propanoato de etilo y etanoato de fenilo.

■ **Figura 10.32**  
Nomenclatura de los ésteres



La Figura 10.32 nos permite ver cómo se construye la estructura de un éster. Sin embargo, tradicionalmente las fórmulas condensadas o las fórmulas estructurales completas de los ésteres se escriben al revés. Así, el etanoato de etilo se suele escribir  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  en las ecuaciones químicas, por ejemplo. En la Figura 10.33 se muestran las estructuras de algunos ésteres (metanoato de propilo, etanoato de metilo y propanoato de etilo) escritas según este formato más habitual.

■ **Figura 10.33**  
Estructura de los ésteres en la que se representa la forma tradicional de escribir las fórmulas estructurales, con el agrupamiento ácido en primer lugar

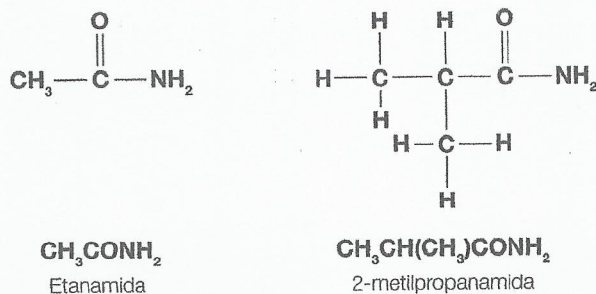


### Amidas: fórmula general $\text{R}-\text{CONH}_2$

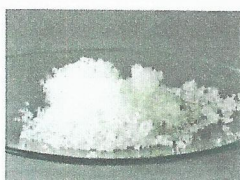
Las amidas son compuestos derivados de los ácidos carboxílicos mediante la sustitución del grupo  $-\text{OH}$  del agrupamiento ácido por un grupo  $-\text{NH}_2$ . Se puede decir que retienen el grupo  $>\text{C}=\text{O}$  como parte del grupo funcional amida  $-\text{CONH}_2$ . No obstante, vale la pena remarcar que el grupo amida se comporta como una entidad distintiva por derecho propio (no como una cetona o una amina) porque la interacción de resonancia entre los átomos de oxígeno, carbono y nitrógeno hace que el grupo funcione como una unidad.

Para numerar el átomo de carbono del grupo amida se determina en primer lugar cuál es la cadena no ramificada más larga presente y, como cuando nombramos los ácidos carboxílicos, se cuenta este carbono como el primero de la cadena. Así, las amidas se nombran en función de la cadena de carbono más larga, seguida del sufijo *-amida*. En la Figura 10.34 se muestran las estructuras de la etanamida (véase también la Figura 10.35 al dorso) y la 2-metilpropanamida.

■ **Figura 10.34**  
Nombres y estructuras de dos amidas primarias





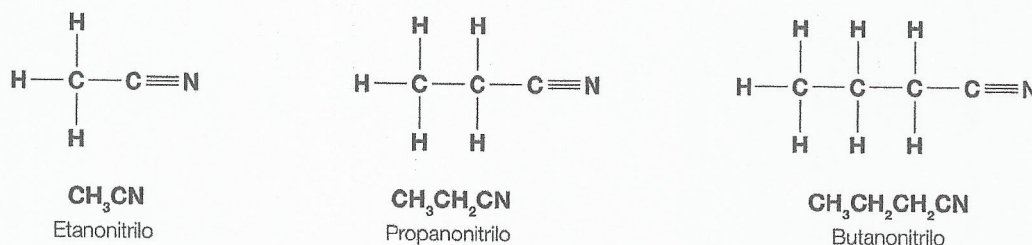


■ **Figura 10.35**

A temperatura ambiente, la etanamida es un sólido cristalino de color blanco. Los cristales son solubles en agua gracias a la capacidad para establecer enlaces de hidrógeno con el agua que poseen las moléculas amida

## Nitrilos (R-CN)

Los nitrilos forman otra serie homóloga derivada de los ácidos carboxílicos y son compuestos intermedios importantes en la síntesis de nuevos compuestos orgánicos. A temperatura ambiente, los primeros miembros de la serie son líquidos que huelen bien. Se les solía denominar cianuros porque contienen el grupo  $\text{-C}\equiv\text{N}$ , que se parece al ion cianuro inorgánico,  $\text{C}\equiv\text{N}^-$ , de manera que el  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  se solía denominar cianuro de etilo. Sin embargo, la nomenclatura de la IUPAC para los nitrilos consiste en considerar el ácido carboxílico del que derivan, ya que el grupo  $\text{-COOH}$  ha sido sustituido por un grupo  $\text{-CN}$ . Esto significa que el átomo de carbono del grupo nitrilo cuenta como el primer átomo de la cadena hidrocarbonada de la molécula. El sufijo *-nitrilo* se añade al nombre de la cadena hidrocarbonada. Por ejemplo, el  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  se denomina ahora propanonitrilo (fíjate en que la cadena consta de tres átomos de carbono) y el etanonitrilo tiene la fórmula  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Figura 10.36).



■ **Figura 10.36** Estructura y nomenclatura de los nitrilos simples

En determinadas circunstancias, a la hora de nombrar un compuesto el grupo nitrilo debe ceder su precedencia frente a un grupo ácido carboxílico, por ejemplo. En esta situación nos referiremos al grupo nitrilo mediante el prefijo *ciano-*. Así, por ejemplo, el compuesto  $\text{CH}_2(\text{CN})\text{COOH}$  se denomina ácido cianoetanoico,

### Ejemplos resueltos

Escribe las fórmulas estructurales condensadas de los compuestos orgánicos siguientes:

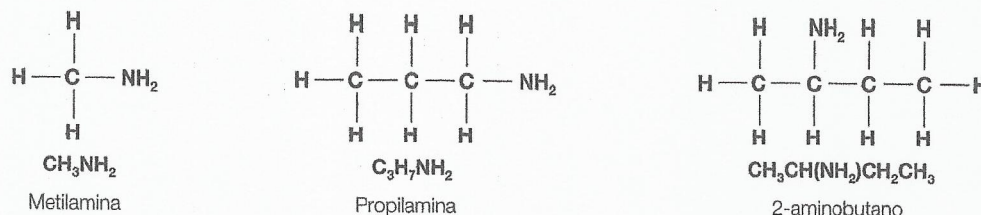
- |  |   |
|--|---|
| a butanoato de etilo   | b propanoato de fenilo                            |
| c 2-hidroxipropanonitrilo                                      | d ácido 2-cianopropanoico                         |
| a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ | b $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_5$ |
| c $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$                   | d $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$          |

Nombra los compuestos siguientes:

- |   |  |   |
|---|--|---|
| a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ | b $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ | c $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ |
| a butanoato de metilo                               | b 2-metilpentanonitrilo  | c 2,3-diaminopentano  |

## Aminas: fórmula general $\text{R-NH}_2$

La fórmula correspondiente al grupo amina es  $\text{-NH}_2$  y se puede encontrar unido al eje central de una cadena hidrocarbonada de forma similar a un grupo halógeno o un grupo alcohol. La presencia del grupo se puede denotar mediante el prefijo *amino-* o el sufijo *-amina* (Figura 10.37).



■ **Figura 10.37**

Fórmulas estructurales de algunas aminas

Con lo que hemos estudiado hasta ahora podemos comenzar a entender cómo se genera la prolífica naturaleza de la formación de compuestos del carbono. Cada una de estas series homólogas distintas está constituida por compuestos con un conjunto de propiedades características de esa serie y determinadas por el grupo funcional presente.

Antes de pasar a estudiar los hidrocarburos aromáticos, debemos introducir todavía un aspecto más de la clasificación orgánica.



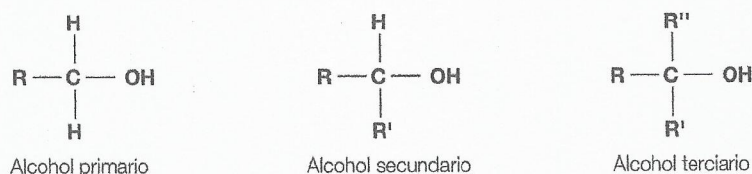
## ■ Clasificación de las moléculas: compuestos primarios, secundarios y terciarios

Un grupo funcional define la química de una serie homóloga concreta, pero su reactividad se puede ver influida por su posición en la cadena de carbono. Hemos visto que dentro de una serie pueden existir isómeros de posición y es importante que nos demos cuenta de que las propiedades características del grupo pueden estar arbitradas por estos cambios de posición. En consecuencia, es importante que seamos capaces de describir exactamente las distintas posiciones en una estructura y lo podemos hacer aplicando los términos **primario**, **secundario** y **terciario** para identificar la ubicación del átomo de carbono al que se encuentra unido el grupo funcional (p.ej.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{X}$  o  $-\text{NH}_2$ ) en la molécula.

### Alcoholes y halogenoalcanos

Cuando se aplican a los alcoholes y a los halogenoalcanos, los términos primario, secundario y terciario hacen referencia al grado de ramificación de la cadena en el átomo de carbono al que se encuentra unido el grupo funcional ( $-\text{OH}$  o  $-\text{X}$ ). Podemos visualizarlo más fácilmente contando los átomos de hidrógeno unidos a este átomo de carbono concreto de la cadena (Figura 10.38).

■ **Figura 10.38**  
Estructuras de los alcoholes primario, secundario y terciario.  $R$ ,  $R'$  y  $R''$  son grupos alquilo (los grupos alquilo pueden ser todos iguales o distintos)



A partir de los ejemplos de la Figura 10.38 podemos ver que se cumplen las reglas siguientes:

- Un **átomo de carbono primario** está unido al grupo funcional ( $-\text{OH}$  en el ejemplo anterior) y también a **dos átomos de hidrógeno como mínimo**. Las moléculas con esta disposición se denominan moléculas primarias. Por ejemplo, el etanol es un alcohol primario,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , mientras que el 1-cloropropano es un halogenoalcano primario,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .
- Un **átomo de carbono secundario** está unido al grupo funcional y a **un solo átomo de hidrógeno y dos grupos alquilo**. Estas moléculas se conocen como moléculas secundarias. Por ejemplo, el propan-2-ol es un alcohol secundario,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , mientras que el 2-bromobutano es un halogenoalcano secundario,  $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ .
- Un **átomo de carbono terciario** está unido al grupo funcional y también está enlazado a **tres grupos alquilo**. No hay átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono terciario. Estas moléculas se conocen como moléculas terciarias. Por ejemplo, el 2-metilpropan-2-ol,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ , es un alcohol terciario y el 2-cloro-2-metilpropano,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{ClCH}_3$ , es un halogenoalcano terciario.

5 Di si las moléculas siguientes son primarias, secundarias o terciarias.  
**a** 3-metilpentan-3-ol  
**b** pentan-2-ol  
**c** 1-clorobutano

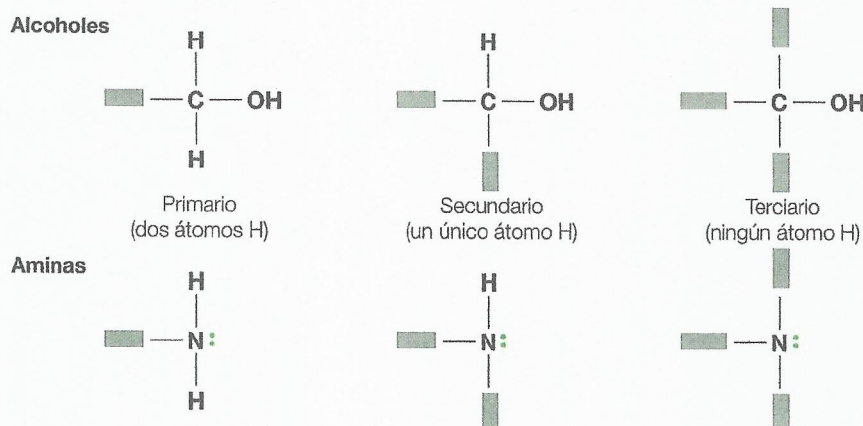
### Aminas

Las aminas son compuestos derivados del amoníaco y, por tanto, tienen propiedades similares a las de este. La relación con el amoníaco ofrece un modo alternativo de ver y clasificar sus estructuras. En lugar de considerar las moléculas como hidrocarburos sustituidos, como hemos hecho anteriormente, podemos verlas como compuestos basados en el amoníaco en los que los átomos de hidrógeno son sustituidos progresivamente por grupos alquilo ( $R$ ). Así, las aminas se pueden clasificar como uno de los tres tipos de compuestos orgánicos (primarios, secundarios o terciarios), aunque, en este contexto, estos términos tienen un significado distinto al que les otorgamos cuando los aplicamos a los alcoholes y a los halogenoalcanos.

Cuando aplicamos estos términos a las aminas (y por supuesto a las amidas), la clave es el nivel de ramificación en el nitrógeno. Nuevamente, la pista para saber qué tipo de compuesto estamos considerando nos la da el número de átomos de hidrógeno unidos, en este caso, al átomo de nitrógeno (Figura 10.39).



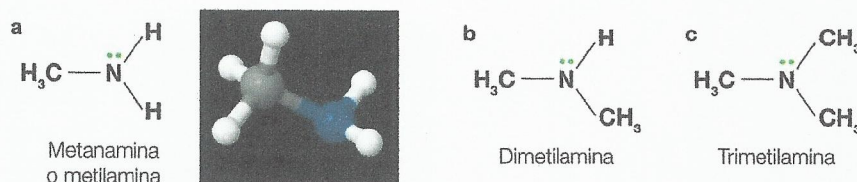
**Figura 10.39**  
Comparación entre el uso de los términos primario, secundario y terciario en los alcoholes y en las aminas



El sistema de nomenclatura de compuestos orgánicos de la IUPAC ofrece dos métodos distintos para nombrar las aminas. En el primer método, se emplea el sufijo *-amina* para indicar la presencia del grupo  $\text{-NH}_2$ . Las aminas se nombran según el nombre que corresponde a la cadena hidrocarbonada no ramificada más larga presente, con el sufijo *-amina*: por ejemplo, butan-1-amina,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , y pentan-2-amina,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . A continuación se emplea el sistema siguiente para nombrar las aminas primarias, secundarias y terciarias:

- Si se ha sustituido un único átomo de hidrógeno del amoníaco, se ha formado una **amina primaria**. Por ejemplo, metanamina o metilamina (Figura 10.40a) (fíjate en que se acepta el uso del prefijo *metan* o *metil*).

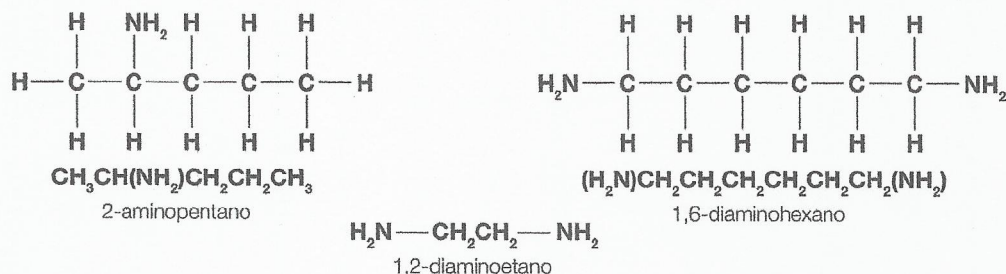
**Figura 10.40**  
*Estructuras de una amina  
primaria, secundaria y  
terciaria*



- Una **amina secundaria** se forma cuando se sustituyen dos de los átomos de hidrógeno. Por ejemplo, dimetilamina (Figura 10.40b). Los grupos alquilo no son necesariamente del mismo tipo.
- Si los grupos alquilo sustituyen a los tres átomos de hidrógeno, se forma una **amina terciaria**. Por ejemplo, trimetilamina (Figura 10.40c).

No obstante, el sistema IUPAC también hace posible el empleo del prefijo *amino-*, junto con la ubicación del grupo  $\text{-NH}_2$  indicada mediante la numeración de los átomos de carbono de la cadena. Este método se emplea con más frecuencia cuando el número de átomos de carbono de la cadena es igual o superior a cuatro. Algunos ejemplos (Figura 10.41) de la aplicación de este sistema son 2-aminopentano, 1,2-diaminoetano (un ejemplo de ligando bidentado, véase el Capítulo 13) y 1,6-diaminohexano (empleado a menudo en la preparación del nilón-6,6 en el laboratorio).

**Figura 10.41**  
*Nombres y estructuras de algunas aminas más complejas*

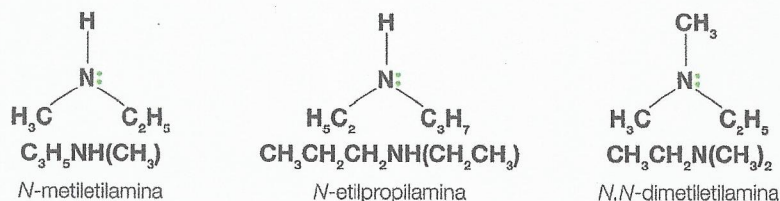


Las aminas secundaria y terciaria que se representan en la Figura 10.40 fueron simples de nombrar porque los grupos alquilo que sustituían a los átomos de hidrógeno eran idénticos; de ahí dimetilamina y trimetilamina. En general, cuando nombramos una amina secundaria, el nombre



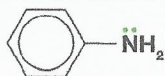
principal de la amina se toma de la cadena de carbono no ramificada de mayor longitud unida al átomo de nitrógeno. A la otra cadena se le asigna un prefijo como si se tratara de un grupo alquilo, con el prefijo de ubicación en letra *N* cursiva. Algunos ejemplos son *N*-metiletilamina y *N*-etilpropilamina. En las aminas terciarias aparecen dos prefijos, cada uno con una *N* en cursiva: por ejemplo,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  es *N,N*-dimetiletilamina (Figura 10.42).

■ Figura 10.42  
Aminas secundarias y terciarias



Según este método sistemático de nombrar las aminas, la dimetilmetilamina debería llamarse *N*-metilmetilamina y la trimetilamina debería llamarse *N,N*-dimetilmetilamina.

Las aminas aromáticas son compuestos en los que un grupo  $-\text{NH}_2$  está enlazado directamente al anillo de benceno. El más común es la fenilamina,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (también conocida como aminobenceno):

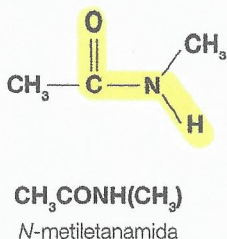


### Ejemplos resueltos

- Nombra las siguientes aminas:
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
  - $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$
  - $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$
- Obtén las fórmulas estructurales de las siguientes aminas:
  - hexano-1,6-diamina
  - N*-etilpropanamina
  - N,N*-dimetilpropanamina
- 1-butilamina o 1-aminobutano o 1-butanamina
  - N*-propilpropanamina o *N*-propilpropilamina o dipropilamina
  - difenilamina o *N*-fenilfenilamina
- $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

La clasificación de los compuestos en primarios, secundarios y terciarios se puede aplicar también a las amidas. Las amidas secundarias y terciarias se nombran de forma parecida a las aminas, en el sentido de que el otro grupo alquilo unido al átomo de nitrógeno lleva un prefijo *N*: por ejemplo, la *N*-metiletanamida (Figura 10.43) es una amida secundaria, mientras que la *N,N*-dimetilpropanamida,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ , sería una amida terciaria.

■ Figura 10.43  
La estructura de la amida secundaria *N*-metiletanamida contiene el grupo de enlace peptídico presente en las proteínas



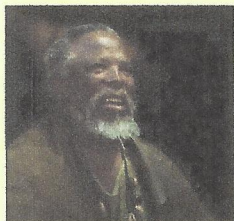
Si observamos la estructura de la *N*-metiletanamida podemos ver que las amidas secundarias contienen el grupo destacado en amarillo que se conoce como **enlace amídico** o **enlace peptídico**. Este grupo tiene una gran importancia biológica porque mantiene enlazados los residuos de aminoácidos en todas las proteínas y también está presente en algunos importantes polímeros artificiales de condensación, las poliamidas, sobre todo el nailon y el Kevlar.



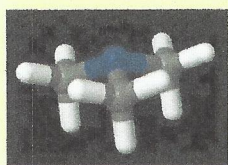


## Enlace con la teoría del conocimiento

### Química, lenguaje y literatura



■ **Figura 10.44**  
Calibán, el criado  
de Próspero en  
La tempestad



■ **Figura 10.45**  
Estructura de la  
trimetilamina, una  
amina terciaria

Para facilitar la comunicación y la comprensión internacional de la química necesitamos un lenguaje normalizado con el que nos podamos referir a los compuestos. El sistema IUPAC para la nomenclatura de moléculas orgánicas es muy práctico para conectar el nombre de un compuesto con su estructura sin que haya ambigüedad. No obstante, debemos recordar que el desarrollo de este sistema es relativamente reciente y que hay una enorme cantidad de nombres comunes para estos compuestos en el amplio mundo de la química.

Así, nos podemos encontrar, por ejemplo, con las denominaciones acetamida, acetonitrilo y anilina para la etanamida, el etanonitrilo y la fenilamina, respectivamente. Es importante que estés al tanto de estas denominaciones alternativas a la hora de elegir un frasco de reactivo en el laboratorio, pero no te preocupes demasiado porque en el programa y los exámenes del IB emplearemos de forma constante y exclusiva los nombres establecidos por la IUPAC.

A un nivel cultural más amplio puede ser interesante ver cómo las distintas disciplinas del conocimiento intelectual pueden ofrecer la oportunidad de conocerse entre sí. Calibán, el personaje de la obra *La tempestad*, de Shakespeare, es un «salvaje» sin civilizar, el único habitante humano de la isla donde se desarrolla la obra (Figura 10.44). En el acto 2º escena 2ª, Trínculo, el bufón de la corte, plantea preguntas sobre la naturaleza de Calibán:

*¿Qué tenemos aquí? ¿Un hombre o un pez? ¿Muerto o vivo?*

*Un pez, a juzgar por el hedor, un pez rancio;*

*un pobre Juan y no de los más frescos.*

*¡Extraño pez!*

Se ha llegado a sugerir que se trata de una de las primeras descripciones escritas de un trastorno metabólico humano conocido como trimetilaminuria. Se trata de un trastorno genético hereditario muy poco frecuente en el que la persona afectada desprende un olor como de pescado debido a que no puede oxidar la trimetilamina (Figura 10.45) producida en la digestión de alimentos como los huevos, el hígado y diversas verduras y cereales. Normalmente, la trimetilamina se oxida en el hígado y se produce óxido de trimetilamina, inodoro, que se excreta en la orina. Sin embargo, si la capacidad para oxidar la amina se ve alterada, se excretan grandes cantidades de trimetilamina sin procesar que producen un olor a pescado muy desagradable. Se estima que este síndrome afecta a una de cada 10 000 personas.

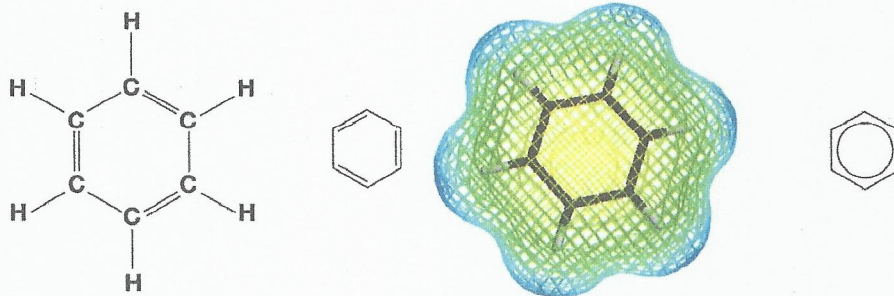
## ■ Compuestos aromáticos (arenos)

Los hidrocarburos cuyo eje central está formado por cadenas lineales de átomos de carbono se describen como **hidrocarburos alifáticos**. La otra clase de hidrocarburos se denomina hidrocarburos aromáticos, o **arenos** (Tabla 10.8). El término «aromático» se aplicaba originalmente a estos compuestos a causa de su olor. Sin embargo, era un término de algún modo engañoso porque muchos de estos compuestos tienen olores desagradables y vapores peligrosos. Recientemente se les ha aplicado el nombre alternativo y sistemático de arenos. Los arenos son compuestos que contienen un anillo de benceno, siendo el propio benceno el más simple de ellos.

Los arenos representan un conjunto distintivo de compuestos orgánicos en los que las características y propiedades del anillo de benceno, o estructuras similares, producen una química muy distinta de la de las «familias» de compuestos basados en las cadenas lineales y ramificadas que hemos estudiado hasta ahora.

La fórmula del benceno es  $C_6H_6$ . Los átomos de carbono están dispuestos en una estructura de anillo y se pueden representar de varias maneras distintas (Figura 10.46).

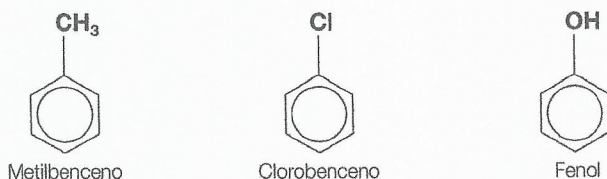
■ **Figura 10.46**  
Representaciones  
de la estructura  
de la molécula de  
benceno ( $C_6H_6$ ). Las  
tres estructuras de  
anillo son fórmulas  
estructurales válidas.  
En el centro hay un  
mapa de potencial  
electrostático generado  
por ordenador



R puede representar un grupo arilo en lugar de un grupo alquilo. Los grupos arilo están basados en el anillo de benceno y el más simple es el grupo fenilo,  $-C_6H_5$ . Este grupo puede ir unido a una amplia gama de grupos funcionales para producir a su vez una amplia variedad de compuestos (Figura 10.47). Estas estructuras muestran la actual convención habitual para representar el anillo de benceno: un hexágono con un anillo en su interior que hace referencia a los electrones deslocalizados.



■ **Figura 10.47**  
Estructuras de algunos  
compuestos aromáticos



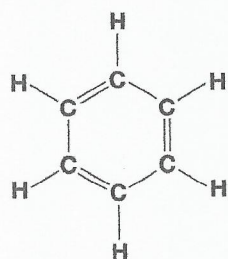
## Establecimiento de la estructura del benceno

El benceno es un líquido incoloro inmiscible en agua. Antiguamente se empleaba de forma generalizada como disolvente, pero su uso está actualmente más limitado porque se ha descubierto que es carcinogénico, de modo que se emplea el metilbenceno como alternativa más inocua. No obstante, el benceno sigue siendo importante a la hora de definir un tipo de estructura orgánica y reactividad.

Friedrich Kekulé (1829-1896) fue catedrático de química en las universidades de Gante (Bélgica) y Bonn (Alemania). Kekulé era químico estructural y propuso el concepto de la formación de una cadena de carbono (catenación) como estructura básica de muchos compuestos orgánicos. En 1860 se centró en el tema de la estructura de los compuestos aromáticos y del benceno en particular. El benceno había sido identificado en el aceite de ballena por Michael Faraday en 1825 y se sabía que su fórmula era  $C_6H_6$ , aunque su estructura seguía siendo problemática. En 1865, Kekulé sugirió una estructura cíclica en la que participaban de forma alternada enlaces carbono-carbono simples y dobles (Figura 10.48).

La estructura del benceno propuesta por Kekulé fue aceptada durante muchos años como la mejor explicación disponible. Sin embargo, a principios del siglo XX se evidenció progresivamente la aparición creciente de problemas para reconciliar las pruebas experimentales con la estructura de Kekulé. Algunos de esos problemas eran:

- Las longitudes de los enlaces carbono-carbono de la molécula de benceno son todas iguales y su valor es de 0,139 nm, que se encuentra entre los valores para el C-C (0,154 nm) y el C≡C (0,134 nm).
- Los compuestos de benceno 1,2-disustituido tienen un único isómero: si en la molécula de benceno se alternaran los enlaces carbono-carbono dobles y simples, los compuestos como el 1,2-diclorobenceno (Figura 10.49) tendrían dos isómeros.



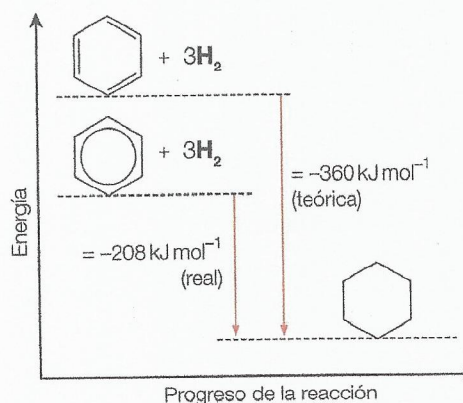
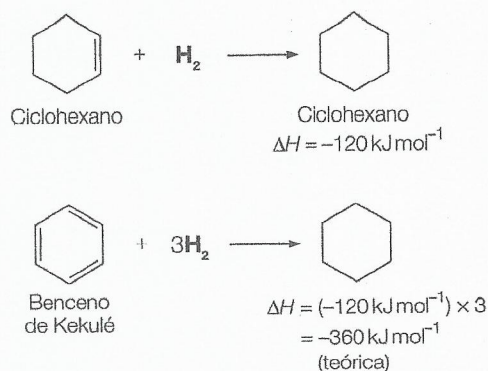
■ **Figura 10.48**  
Estructura del benceno  
propuesta por Kekulé



■ **Figura 10.49** Isómeros hipotéticos  
(según Kekulé) del 1,2-diclorobenceno  
(de hecho, el compuesto tiene una  
única estructura)

- Si el benceno contuviera simplemente tres enlaces dobles, ciclohexa-1,3,5-trieno, debería experimentar fácilmente reacciones de adición electrófila. De hecho, experimenta reacciones de adición solo con dificultad (el benceno experimenta más habitualmente reacciones de sustitución electrófila).
- La variación de entalpía ( $\Delta H$ ) de la hidrogenación del benceno ( $-208 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) no equivale al triple de la variación de entalpía de la hidrogenación del ciclohexeno ( $-120 \text{ kJ mol}^{-1} \times 3 = -360 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (tal como se explica en el Capítulo 14). La diferencia de  $152 \text{ kJ mol}^{-1}$  significa que la estructura real es más estable que la estructura de Kekulé (figura 10.50).

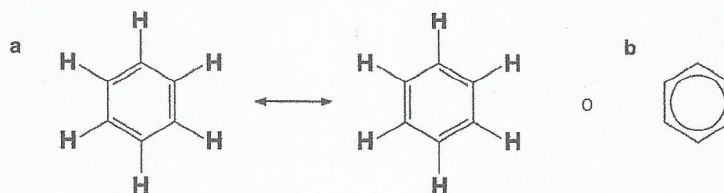
■ **Figura 10.50**  
Comparación entre  
la entalpía de  
hidrogenación de la  
estructura de Kekulé y  
de la estructura real del  
benceno





Para superar estos problemas, Linus Pauling propuso en 1931 que la estructura real de la molécula de benceno se encontraba a medio camino entre las dos estructuras de Kekulé, es decir, que se trataba de un híbrido de resonancia. Un híbrido de resonancia es una estructura donde se mezclan las características de ambas formas de resonancia, tal como se representa en la Figura 10.51a; es importante que entendamos que la estructura no oscila entre las dos formas. La representación moderna del benceno se abrevia a la estructura representada en la Figura 10.51b.

**Figura 10.51**  
a Las dos formas de resonancia del benceno;  
b representación habitual del benceno



**Figura 10.52** Estructura deslocalizada del benceno

El enfoque de la estructura molecular del benceno como un híbrido de resonancia es una posible manera de explicar los enlaces del benceno, pero existe otro enfoque alternativo en el que se consideran los orbitales atómicos que participan en los enlaces. El anillo de benceno tiene una estructura plana y todos los enlaces entre los átomos de carbono del anillo tienen la misma longitud y la misma entalpía de enlace (fortaleza). Los seis átomos del anillo de benceno tienen una hibridación  $sp^2$ . La teoría de los orbitales moleculares aplicada al enlace del benceno indica que cada átomo de carbono está unido a otros dos átomos de carbono y a un átomo de hidrógeno mediante tres enlaces  $\sigma$  para formar una molécula plana (Figura 10.52).

Por tanto, los seis átomos de carbono y los átomos de hidrógeno ligados a estos se mantienen unidos mediante un «esqueleto» de enlaces  $\sigma$ . A cada átomo de carbono le queda un electrón situado en un orbital  $2p$  cuyos lóbulos están por encima y por debajo del plano de la molécula. Estos seis orbitales  $2p$  no hibridados se solapan de perfil para dar lugar a un enlace  $\pi$  deslocalizado que contiene seis electrones (Capítulo 14). La presencia de estos electrones  $\pi$  es la que hace que la molécula de benceno sea más estable energéticamente de lo que cabría esperar según la estructura de Kekulé y explica también el hecho de que la molécula experimente el ataque de un electrófilo.

#### Naturaleza de la ciencia

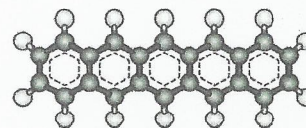
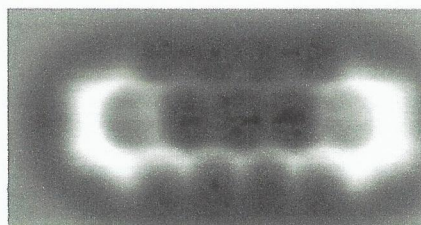
#### Mejoras de la instrumentación: maneras de «ver»

La estructura del benceno supuso un verdadero desafío para las diversas teorías sobre el enlace que se desarrollaron a lo largo del siglo pasado. La elucidación de la estructura es una demostración del modo en que la ciencia utiliza diversos aspectos experimentales para construir el modelo general que mejor explica las pruebas experimentales, tanto estructurales como químicas. El problema final es que no hemos dispuesto de un medio para «ver» la estructura en sí.

En los últimos años, el empleo de los microscopios de fuerza atómica y los microscopios de efecto túnel nos ha ofrecido algunas imágenes icónicas del mundo atómico, desde el logotipo de IBM reconocible en los átomos individuales hasta el «acorrallamiento» de un átomo de cobre por el «enemigo» que lo rodea.

En 2009 el equipo de investigación de IBM había progresado todavía más y nos ofreció las primeras imágenes de moléculas en las que se podían distinguir los enlaces entre los átomos. Las imágenes corresponden a una molécula de pentaceno (una construcción lineal compuesta por cinco anillos de benceno) en la que se pueden distinguir incluso los enlaces entre los átomos de carbono externos y los hidrógenos unidos a estos (Figura 10.53). Estas imágenes respaldan inequívocamente el modelo de la estructura del anillo de benceno que había sido propuesto a partir de tantos y tan diversos aspectos experimentales.

**Figura 10.53**  
Imagen de la molécula de pentaceno obtenida mediante un microscopio de fuerza atómica: observa los enlaces que sobresalen de los vértices de los anillos y que van hacia los átomos de hidrógeno contiguos





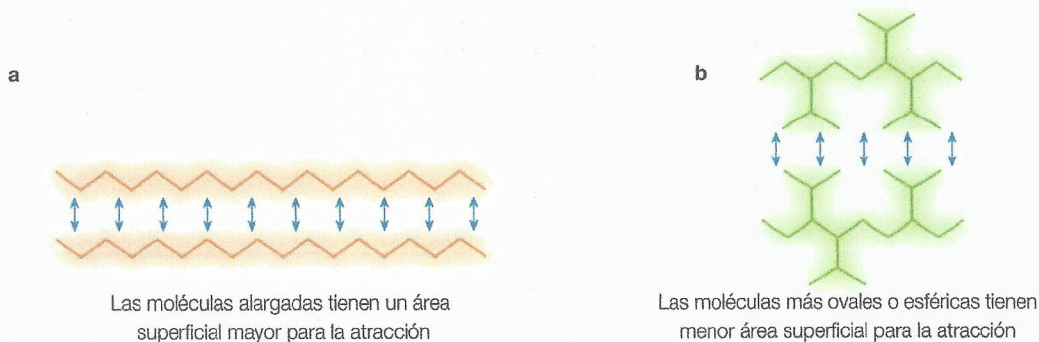
## ■ Otras tendencias que se producen en las propiedades físicas de las series homólogas

### Volatilidad

Los miembros de cada serie homóloga tienen el mismo grupo funcional y, por tanto, esperamos que tengan propiedades químicas similares. También esperamos que sus propiedades físicas sigan una tendencia regular al aumentar la longitud de la cadena, tal como hemos visto que sucede en los alcanos y en los alcoholes mediante los datos presentados en las páginas 324-326.

La volatilidad es una medida de la facilidad con la que una sustancia se evapora: una sustancia altamente volátil se evapora con facilidad y tiene un punto de ebullición bajo. La facilidad con la que se evapora una sustancia depende de si las moléculas poseen la suficiente energía cinética para vencer las fuerzas intermoleculares. Así, las sustancias con fuerzas intermoleculares intensas se evaporarán con menos facilidad y tendrán puntos de ebullición más elevados. Existen tres factores que contribuyen al patrón observado para las diferentes series homólogas.

- En primer lugar, cuando aumenta el tamaño molecular (la longitud de la cadena), la volatilidad disminuye y el punto de fusión aumenta. Cuando ascendemos por una serie, la longitud de la cadena aumenta mediante la adición de una unidad  $-\text{CH}_2-$ . Como consecuencia, en una molécula más larga las fuerzas de London entre las moléculas son más intensas y, por tanto, se produce un aumento en el punto de ebullición (véase la Figura 10.9). Así, a temperatura ambiente, los primeros miembros de una serie son por lo general gases o líquidos, mientras que los últimos miembros son, con mayor probabilidad, sólidos.
- En segundo lugar, un isómero ramificado de un compuesto tiene probablemente un punto de ebullición menor que el isómero de cadena lineal correspondiente. La ramificación de una cadena da lugar a una forma global de la molécula más esférica y, por tanto, a una menor superficie de contacto entre las moléculas (en comparación con los isómeros de cadena lineal). Como resultado, a los isómeros ramificados les corresponden fuerzas intermoleculares más débiles y, por tanto, puntos de ebullición menores (Figura 10.54).



■ **Figura 10.54** a Las moléculas lineales alargadas tienen mayor superficie de contacto entre sí y, por tanto, las fuerzas de London entre las moléculas son más intensas; b Las moléculas ramificadas tienden a presentar una forma más esférica y, por tanto, menor superficie de contacto y fuerzas intermoleculares más débiles

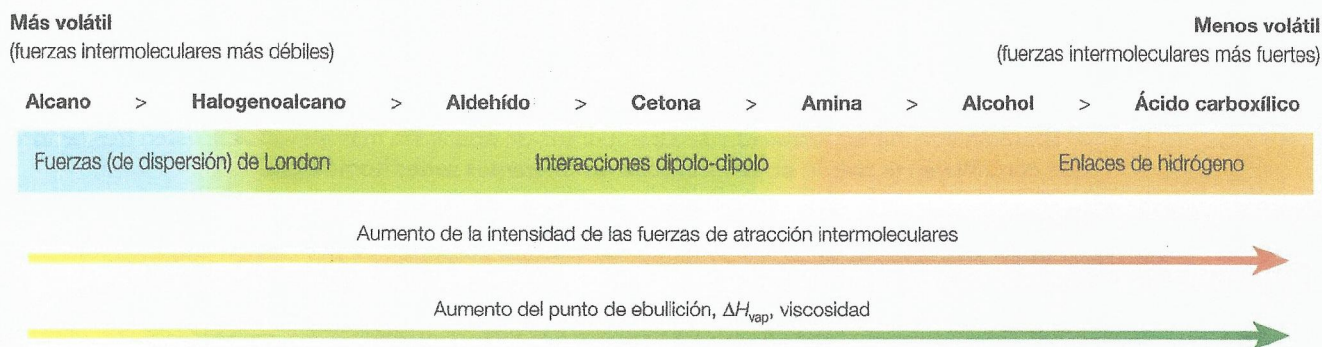
- Finalmente, en la volatilidad influye la naturaleza del grupo funcional presente en las moléculas, dependiendo de su efecto sobre las fuerzas intermoleculares. Los grupos polares conducen a interacciones dipolo-dipolo más intensas entre las moléculas y, por tanto, a puntos de ebullición más elevados. Los grupos que pueden formar enlaces de hidrógeno dan lugar a fuerzas aún más intensas entre las moléculas y, por tanto, a puntos de ebullición todavía más elevados (véase la Figura 10.9 como comparación entre los primeros alcanos y alcoholes). También hemos comentado anteriormente la diferencia de volatilidad de los éteres en comparación con sus alcoholes isoméricos (véase la página 340). La ausencia de la posibilidad del establecimiento de enlaces de hidrógeno entre las moléculas hace que los éteres sean más volátiles que los alcoholes con el mismo tamaño molecular.

En la Figura 10.55 se resumen los factores que influyen en las propiedades físicas de los compuestos que contienen los distintos grupos funcionales.

Cuando establecemos comparaciones entre los puntos de ebullición de compuestos correspondientes a distintas series homólogas o cuando comparamos otras propiedades que dependen de las fuerzas intermoleculares, es fundamental que recordemos que debemos comparar moléculas con valores similares de  $M_r$ . Esto puede significar la comparación de moléculas con distinto número de átomos



de carbono. Por ejemplo, el punto de ebullición del etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $M_r = 46$ ), es de  $78^\circ\text{C}$  (351 K) y se puede comparar provechosamente con el del propano,  $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $M_r = 44$ ), cuyo valor es  $-42^\circ\text{C}$  (83 K). La comparación de moléculas de tamaño similar nos lleva a ver claramente que el punto de ebullición más elevado del etanol se debe a la presencia del grupo alcohol ( $-\text{OH}$ ), que provoca el enlace de hidrógeno entre las moléculas, y no es un efecto del tamaño molecular. En este contexto, se podría argumentar que en la práctica deberíamos contar el número total de electrones en las moléculas correspondientes, ya que son los patrones de las deformaciones y los desplazamientos de estos electrones los que crean los dipolos temporales en los que se basan las fuerzas de London subyacentes.



■ **Figura 10.55** Influencia del grupo funcional en las fuerzas intermoleculares y en determinadas propiedades físicas

## Solubilidad en agua

La solubilidad (a la que nos podemos referir como miscibilidad cuando tratamos con un líquido) de un compuesto orgánico en agua está determinada en gran medida por dos factores que tienden a provocar efectos opuestos. Estos factores están relacionados con dos partes esenciales de la molécula: el grupo funcional y el «eje central» del hidrocarburo.

- Si el grupo funcional del compuesto puede interactuar con el agua, por ejemplo formando enlaces de hidrógeno, el compuesto tiene más posibilidades de ser soluble.
- La cadena hidrocarbonada de la molécula es no polar; por tanto, no favorece la solubilidad de la molécula en agua. En verdad, una cadena hidrocarbonada larga puede contrarrestar cualquier efecto favorable a la solubilidad que pueda tener el grupo funcional. En general, la solubilidad de las moléculas orgánicas disminuye con el aumento de la longitud de la cadena.

La aplicación de estos dos factores a los tipos de series homólogas que hemos conocido hasta ahora explica por qué los primeros miembros de los alcoholes, los aldehídos, las cetonas y los ácidos carboxílicos son muy solubles en agua, pero la solubilidad disminuye a medida que ascendemos en la serie. Los halogenoalcanos y los éteres no son solubles en agua porque, a pesar de su polaridad, no pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua.

## 10.2 Química de los grupos funcionales

*La estructura, el enlace y las reacciones químicas en las que se producen interconversiones de grupos funcionales son aspectos fundamentales de la química orgánica*

### ■ Alcanos

Los alcanos constituyen posiblemente la serie homóloga más simple de compuestos orgánicos. Los puntos siguientes son fundamentales y debemos recordarlos:

- Los alcanos son hidrocarburos y, por tanto, contienen *únicamente* carbono e hidrógeno.
- La fórmula general de los alcanos es  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .
- Los alcanos son **hidrocarburos saturados** (el término **saturado** significa que todos los enlaces carbono-carbono son enlaces simples).
- Aunque se trata de compuestos relativamente poco reactivos, algunas de sus reacciones son muy significativas e importantes

En la Sección 10.1 hemos considerado las propiedades físicas y las estructuras de los alcanos. En esta sección consideraremos sus propiedades químicas.





**Figura 10.56**  
La combustión del metano, una reacción altamente exotérmica, puede ofrecer una demostración de laboratorio espectacular (fíjate en que la persona que realiza la demostración debería llevar bata)

## Explicación de la baja reactividad de los alcanos

Los alcanos son muy poco reactivos desde el punto de vista químico. De hecho, antiguamente se les denominaba *parafinas*, una palabra que viene del latín y que significa literalmente «poca actividad» (del latín *parum affinis*). En un principio esta condición inerte de los alcanos nos puede sorprender, dado que se queman extremadamente bien (Figura 10.56), por lo que se emplean principalmente como combustibles. El enlace relativamente fuerte de las moléculas hace que sean estables desde el punto de vista cinético hasta que se les suministra una energía de activación suficiente.

Los alcanos son químicamente muy simples, ya que contienen únicamente enlaces simples carbono-carbono y enlaces carbono-hidrógeno. Ambos enlaces son fuertes (C–C, 348 kJ mol<sup>-1</sup> y C–H, 412 kJ mol<sup>-1</sup>) y, en consecuencia, las moléculas formadas por alcanos solo reaccionan cuando se utiliza una fuente de energía potente, que suministre la energía suficiente para romper estos enlaces. Los alcanos generalmente son estables bajo la mayoría de condiciones y se pueden almacenar, transportar e incluso comprimir de forma segura. Estos últimos puntos son particularmente importantes en vista de los usos que se les da a estos compuestos.

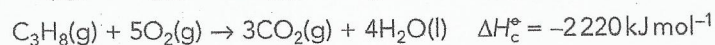
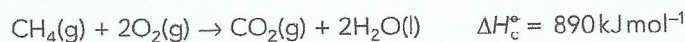
Los enlaces C–C y C–H son, de modo característico, no polares, dado que el carbono y el hidrógeno tienen electronegatividades muy similares (la diferencia de electronegatividad es 0,4,  $\delta\text{C}=\text{H}\delta^+$ ). Esto significa que las moléculas de alcanos no son susceptibles de atacar mediante los agentes de ataque más frecuentes de la química orgánica: los nucleófilos y los electrófilos (donantes o aceptores de pares de electrones, respectivamente).

Estos dos factores (junto con los que hemos mencionado anteriormente en este capítulo) son los responsables de la reactividad tan baja de los alcanos. No obstante, existen dos reacciones muy importantes de los alcanos que debemos considerar aquí.

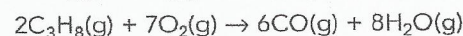
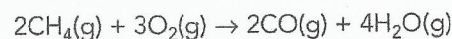
## Combustión de los alcanos

Los alcanos desprenden cantidades significativas de energía cuando se queman (Figura 10.56), por lo que se emplean de forma generalizada como combustibles; por ejemplo, en los motores de combustión interna de los coches, en los motores de los aviones y en los sistemas de calefacción de uso doméstico (Figura 10.57). Las reacciones de combustión de estas moléculas son altamente exotérmicas, debido principalmente a la elevada fortaleza relativa de los dobles enlaces carbono-oxígeno (C=O) del dióxido de carbono y de los enlaces oxígeno-hidrógeno (O–H) de las moléculas de agua. Estos son los productos formados en estas reacciones de combustión y la gran cantidad de energía térmica desprendida al formarse estos enlaces significa que las reacciones son fuertemente exotérmicas. Recuerda que la formación de enlaces es un proceso exotérmico, en el que se desprende energía (Capítulo 5).

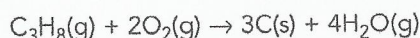
Los alcanos se queman en presencia de exceso de oxígeno para producir dióxido de carbono y agua, por ejemplo:



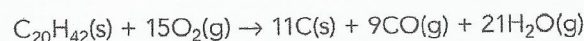
Sin embargo, cuando el suministro de oxígeno es limitado, se pueden producir monóxido de carbono y agua, por ejemplo:



En condiciones en las que el oxígeno está extremadamente limitado, se puede producir el propio carbono, por ejemplo:



Podemos ver que la combustión incompleta de un alcano puede dar lugar a una mezcla de productos que contienen carbono, incluyendo el propio carbono. La siguiente ecuación es una posible reacción que puede tener lugar en la llama de una vela cuando la cera sólida se quema para dar la llama característica que a todos nos resulta familiar (Figura 10.58a):



El brillo incandescente de las partículas de carbono sólido (hollín) es lo que le da a la llama su color amarillo y lo mismo es válido para la llama amarilla (seguridad) del mechero Bunsen (Figura 10.58b).



**Figura 10.57**  
El butano se emplea como combustible en los hornillos de gas y se almacena bajo presión en forma líquida en las bombonas de gas



**Figura 10.58** a Llama amarilla de una vela; b llama de seguridad de un mechero Bunsen. Ambas llamas se caracterizan por el brillo amarillo de las partículas de carbono incandescente



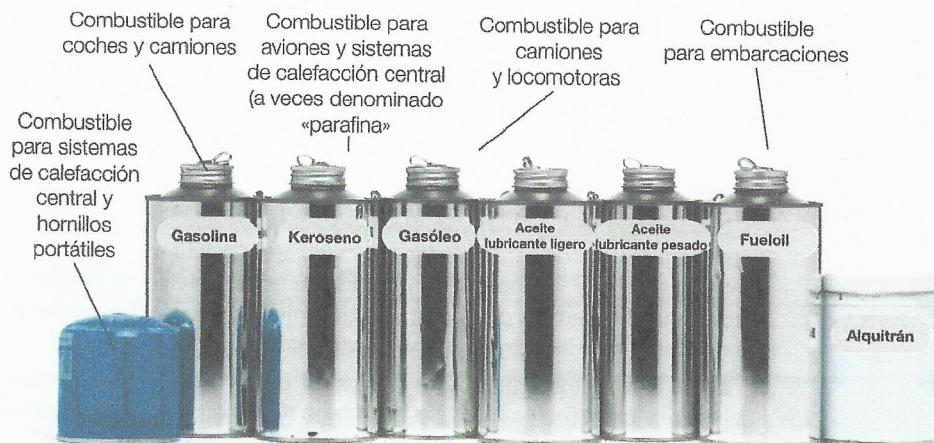


## El metano como «gas de efecto invernadero» y la combustión de combustibles de origen fósil

Antes en este capítulo hemos visto la variedad de productos fabricados a partir de la destilación del crudo (Figura 10.11). Un gran número de estos productos son combustibles para diversas formas de transporte y sistemas de calefacción (Figura 10.59). El metano es el principal componente del gas natural.

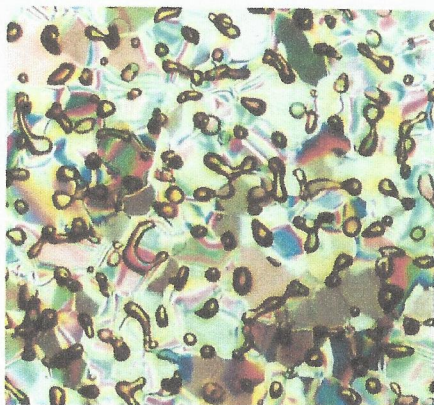
■ **Figura 10.59**

Una representación de algunos de los útiles productos que se obtienen a partir de la destilación fraccionada del petróleo crudo. En este apartado nos interesa especialmente su uso relacionado con la combustión



Las reacciones de combustión que resumimos anteriormente se encuentran entre las reacciones químicas más importantes del planeta, y lo son en la actualidad todavía más porque nos hemos dado cuenta de que los productos de todas estas reacciones tienen un serio impacto sobre el medio ambiente. Este es el motivo por el que la quema de estos y otros «combustibles de origen fósil» a muy gran escala se reconoce hoy en día de forma generalizada como un problema mundial. Tanto el dióxido de carbono como el agua son «gases de efecto invernadero». En la atmósfera, estos gases absorben la radiación infrarroja y por tanto favorecen la retención del calor del Sol en la atmósfera, contribuyendo al calentamiento global. Los niveles en alza de dióxido de carbono provocados por actividades humanas (principalmente la quema de combustibles de origen fósil) están siendo implicados en el aumento significativo de las temperaturas medias del planeta. El Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) que se reunió en París en enero de 2007, reconoció que 11 de los 12 años anteriores habían sido los más cálidos desde 1850. El cambio climático ha ascendido al primer lugar de la agenda política en los últimos años y la creciente preocupación por este problema ha sacado a la palestra a los temas relacionados con la comercialización y el consumo de combustibles.

El metano es un «gas de efecto invernadero» liberado en grandes cantidades por ganado, montículos de termitas, arrozales y pantanos. Este metano es producto de las bacterias que viven en condiciones anaeróbicas. En los últimos años la atención se ha dirigido hacia una potencial fuente de metano que representa tanto una oportunidad como una amenaza. Se ha encontrado metano almacenado en los sedimentos de la plataforma continental bajo el fondo submarino, bajo el permagel del Ártico y en núcleos profundos de hielo en el Antártico (Figura 10.60). Aquí el metano se almacena en forma de *clatratos de metano*. Los clatratos son estructuras formadas por la inclusión de átomos o moléculas de un tipo, en este caso metano, en cavidades de la red cristalina de otro, en este caso hielo. La estructura del hielo, abierta y con enlaces de hidrógeno (véase el Capítulo 4) da lugar a estas estructuras encerradas.



■ **Figura 10.60** Burbujas de gas metano congeladas en el hielo polar. Se trata de una micrografía obtenida con luz polarizada de una muestra de hielo extraída en la Antártida, procedente de un testigo de hielo introducido hasta una profundidad de 234 m

Muchos países están invirtiendo en estudios sobre la extracción de metano de estos clatratos. En 1971-1972 la empresa petrolera canadiense Imperial Oil llevó a cabo una campaña de exploración con perforación del terreno que dio como fruto el descubrimiento de clatratos de metano bajo el permagel del Ártico canadiense en la orilla del delta del Mackenzie y el mar de Beaufort. Este emplazamiento se conoce como pozo de hidrato de gas metano de Mallik y se ha convertido en un centro puntero de investigación sobre los clatratos de metano en el que participan grupos de científicos de Canadá, Estados Unidos, Japón e India que trabajan conjuntamente al abrigo de la organización conocida como Programa de perforación científica continental internacional (ICDP, por sus siglas en inglés).

Sin embargo, estos depósitos de metano son objeto de una potencial preocupación. El calentamiento global ya está provocando la fusión del permagel del Ártico,

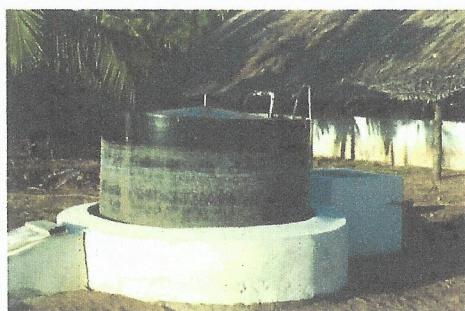


que a su vez conduce a la liberación de gas metano procedente de estos clatratos enterrados. El potencial del metano como agente del calentamiento global es mayor que el del dióxido de carbono. La contribución al calentamiento global y al cambio climático sería considerable, por tanto, un posible aumento de las emisiones de metano constituye un problema medioambiental de primer orden.

El metano se produce a partir de la descomposición de los residuos orgánicos (biomasa) en ausencia de aire y este proceso se puede explotar como fuente de energía. En las zonas rurales de países como India o China, los digestores de biomasa constituyen importantes fuentes de combustible para los pueblos (Figura 10.61). El metano es útil para calentarse y cocinar y el residuo sólido se emplea como fertilizante.

Las zonas industrializadas producen grandes cantidades de residuos, que se depositan en su mayor parte en vertederos. La descomposición de la basura produce biogás (Figura 10.62), que se puede utilizar como combustible para la industria local. En Merseyside (Reino Unido), el biogás se emplea para calentar los hornos de una fábrica de galletas de Cadbury.

■ **Figura 10.61**  
En un generador de biogás a pequeña escala se emplean los residuos animales para producir metano para las necesidades del pueblo



■ **Figura 10.62**  
El metano se acumula en las profundidades de los vertederos y se debe quemar para que no constituya un peligro. En la imagen se ve una llama en un vertedero



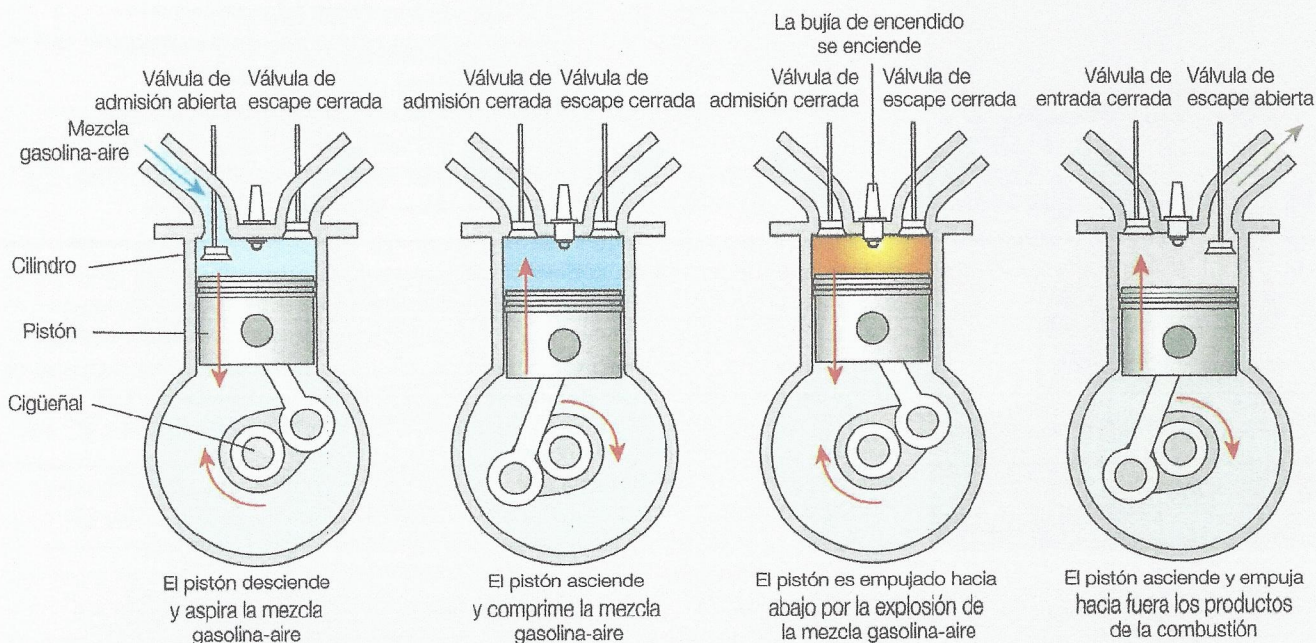
### Perspectivas adicionales

## El papel del combustible en un motor de gasolina

El uso actual de los hidrocarburos como combustibles representa una enorme inversión en investigación y desarrollo, mientras que los temas que acompañan a su uso continuado son uno de los principales focos de debate internacional. Merece la pena que estudiemos cómo se han desarrollado estos combustibles para obtener una nueva percepción de lo que se les demanda a los combustibles.

### El motor de gasolina

Los motores que se siguen utilizando en la mayoría de vehículos de transporte se basan en el ciclo de cuatro tiempos desarrollado por Nikolaus Otto en el siglo XIX. El funcionamiento de este ciclo supone para el combustible varios requisitos clave en las diversas etapas (Figura 10.63).



■ **Figura 10.63** Etapas de un ciclo de cuatro tiempos de un motor de gasolina



### Primera carrera descendente del pistón (primer tiempo)

El combustible procedente del carburador debe entrar en el cilindro a través de la válvula de admisión. Para que esto ocurra, el combustible debe ser lo suficientemente volátil para haber formado una mezcla combustible-aire en el carburador. En un vehículo con inyección de combustible, en la primera carrera del pistón solo se aspira aire y el combustible se inyecta cerca de la parte superior de la primera carrera del pistón.

### Primera carrera ascendente (segundo tiempo)

En esta etapa se comprime la mezcla combustible-aire, que queda reducida aproximadamente a una décima parte de su volumen. Esta compresión provoca un aumento de la temperatura de la mezcla de varios centenares de grados y es debido a la presencia de más fuerzas de dispersión de London entre las moléculas del gas a medida que estas se acercan. El combustible no debería tener una temperatura de ignición porque esta combustión espontánea provoca la pre-ignición del combustible antes de que el pistón haya alcanzado la parte superior del cilindro. Este fenómeno se denomina «detonación».

### Segunda carrera descendente (tercer tiempo)

Tras el encendido de la bujía, se produce la ignición y la expansión de la mezcla combustible-aire. El pistón es empujado cilindro abajo. La quema del combustible debe ser uniforme y se debe completar en la fracción de segundo que tarda el pistón en descender.

### Segunda carrera ascendente (cuarto tiempo)

En una situación ideal, el combustible se habrá quemado por completo para formar dióxido de carbono gaseoso y agua. Sin embargo, si no se ha introducido suficiente oxígeno (aire) junto con el combustible, si la mezcla es pobre o si ha transcurrido un tiempo insuficiente para completar la quema, se producirán otras sustancias.

Las partículas de carbono (hollín) pueden constituir un problema porque acortan el encendido de la bujía y provocan un vapor de escape. Los hidrocarburos que no se han quemado y el monóxido de carbono pueden formar parte de los gases de escape. Estos polucionantes gaseosos, junto con los óxidos de nitrógeno producidos a las elevadas temperaturas del motor, se pueden eliminar en una etapa posterior mediante el uso de un convertidor catalítico encajado en el interior del sistema de escape.

### La calidad de la gasolina

Los hidrocarburos de cadena larga tienden a quemarse de forma no uniforme en los motores de los vehículos, lo que provoca la ignición prematura y un ruido como de golpeteo («detonación»). Los alcanos de cadena ramificada se queman de una manera más controlada y por ese motivo se añaden a la fracción de gasolina cuando se mezcla el petróleo. Los alcanos ramificados se producen a partir de los alcanos de cadena lineal mediante la desintegración catalítica de las fracciones procedentes de la destilación fraccionada (Figura 10.64).

El **número de octano** de la gasolina es una medida de su calidad y se basa en las propiedades de ignición de un isómero del octano,  $C_8H_{18}$ . El alcano ramificado, 2,2,4-trimetilpentano, presenta buenas propiedades antidetonantes (Figura 10.65).

Al 2,2,4-trimetilpentano se le asigna un valor del número de octano de 100 y al heptano, un alcano de cadena lineal con escasas propiedades de ignición, se le asigna un valor 0. Para una gasolina determinada, si el número de octano es 100, el combustible equivale al 2,2,4-trimetilpentano puro. Muchas mezclas de gasolina tienen un número de octano de 70 y eso significa que se queman de forma similar a una mezcla de un 70% de 2,2,4-trimetilpentano y un 30% de heptano. El número de octano no es una medida del contenido energético del combustible sino un indicador del control y de la «uniformidad» de su combustión sin que se produzca una excesiva detonación. Las compañías petroleras multinacionales y nacionales tienen mercados distribuidos de forma generalizada por todo el mundo, por tanto, no deja de ser sorprendente la gran diversidad que existe en las expresiones del sistema de clasificación de número de octano en los distintos países, que dificulta la comparación entre los combustibles utilizados en diferentes partes del mundo. El «número de octano de investigación» (RON, por sus



■ **Figura 10.64** Una torre de desintegración catalítica mediante vapor en una refinería de petróleo



siglas en inglés) es el método más frecuente para determinar el valor del número de octano, pero también se emplea el «número de octano de motor» (MON, por sus siglas en inglés). Como consecuencia, el método para identificar el número de octano del surtidor varía entre los distintos países, lo que conduce a una inconsistencia en la comunicación a los consumidores.

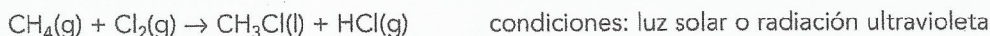


■ **Figura 10.65** Estructura del 2,2,4-trimetilpentano

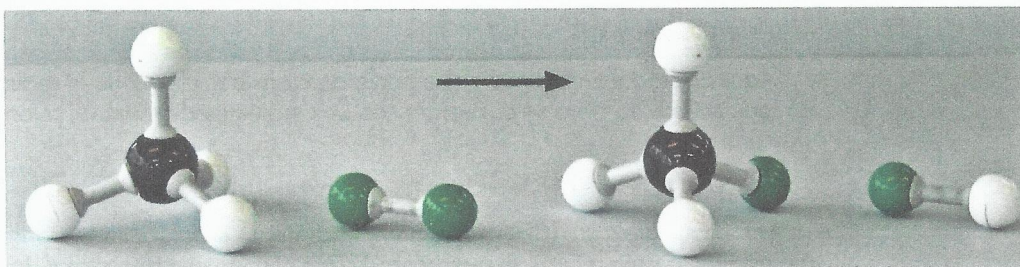
Históricamente, el tetraetilo de plomo(IV),  $(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)$ , se utilizaba como aditivo en la gasolina con el objeto de mejorar sus propiedades antidetonantes (combustible con plomo). En la actualidad, la gasolina con plomo está siendo retirada progresivamente por razones de contaminación atmosférica y también porque «envenena» el catalizador de platino/rodio de un convertidor catalítico. Los convertidores catalíticos transforman los polucionantes, como el monóxido de carbono, los hidrocarburos no quemados y los óxidos de nitrógeno, en compuestos más respetuosos con el medio ambiente. En consecuencia, la gasolina con plomo no se debería utilizar en un coche con un convertidor catalítico.

## Reacciones de los alcanos con los halógenos

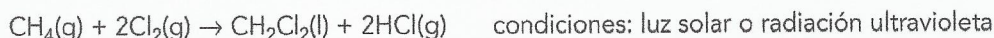
Los alcanos son moléculas saturadas y, por tanto, el principal tipo de reacción que pueden experimentar es una **reacción de sustitución** en la que un átomo de hidrógeno es sustituido por un átomo de otro elemento. En condiciones apropiadas, una mezcla de gases metano y cloro reacciona para formar clorometano y cloruro de hidrógeno (Figura 10.66):



■ **Figura 10.66** Representación de la reacción de sustitución entre el metano y el cloro

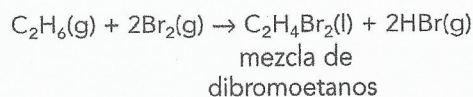


En exceso de cloro puede tener lugar más sustitución para producir diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ ) y tetraclorometano ( $\text{CCl}_4$ ). Por ejemplo:



El grado de sustitución alcanzado en estas reacciones no se puede controlar con facilidad. Las proporciones iniciales de gases de reacción se pueden variar, pero el resultado de la reacción siempre será probablemente una mezcla de productos.

El etano y otros alcanos experimentan reacciones de sustitución similares con el cloro o con el bromo. Por ejemplo:



- 6 Considera la reacción entre el etano y el bromo bajo las condiciones adecuadas para la producción de dibromoetanos. Nombra e indica las estructuras de los diferentes productos formados, además de estimar las proporciones de los productos.

El producto de esta segunda reacción será una mezcla de dibromoetanos (1,1-dibromoetano y 1,2-dibromoetano), ya que no hay control sobre cuál es el átomo de hidrógeno sustituido.

Las moléculas halógenas pueden actuar de este modo porque se separan en distintos átomos excitados energéticamente que tienen un electrón desapareado en estas condiciones. Estas partículas excitadas con un electrón desapareado se conocen como **radicales libres**. Una vez formados, estos radicales inician una cadena de reacción en la que se producen halogenoalcanos. Los estudios realizados sobre estas reacciones han mostrado que la reacción se puede dividir en una secuencia de etapas, conocida como **mecanismo de reacción** para la sustitución.

Los productos halogenoalcanos de estas reacciones de sustitución tienen aplicaciones como disolventes (lavado en seco, por ejemplo), anestésicos y materiales ignífugos. El diclorometano, por ejemplo, se puede utilizar como pegamento disolvente del poliestireno en la construcción de maquetas (Figura 10.67).



■ Figura 10.67

El diclorometano se puede utilizar para disolver poliestireno en la construcción de maquetas



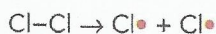
## Naturaleza de la ciencia

## Ruptura de enlaces y carga formal

Las reacciones químicas implican la ruptura de enlaces existentes para que se puedan formar nuevos enlaces. Hemos desarrollado un «lenguaje» y un sistema para indicar la transferencia de electrones con la intención de comprender los procesos que tienen lugar y que nos ayuda a entender lo que puede ocurrir dados los datos experimentales.

Un enlace covalente entre dos átomos consiste en un par de electrones compartidos como, por ejemplo, en el caso del enlace Cl–Cl de la molécula de cloro. Cuando este enlace se rompe, los electrones del enlace se pueden distribuir de dos maneras posibles.

En la **fisión homolítica**, el enlace se rompe de manera que se queda un electrón en cada fragmento:

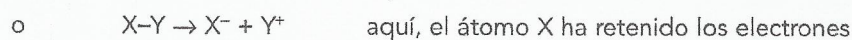


Aquí se producen dos radicales libres de cloro por efecto de la radiación ultravioleta. Cuando un radical libre de cloro se encuentra con una molécula de metano, pueden reaccionar de la forma siguiente:



El radical libre cloro ( $\text{Cl}\cdot$ ) rompe homolíticamente el enlace carbono-hidrógeno para producir un radical libre metilo ( $\cdot\text{CH}_3$ ). El radical libre cloro elimina un átomo de hidrógeno para formar cloruro de hidrógeno.

En una **fisión heterolítica**, el enlace se rompe de manera que uno de los átomos retiene ambos electrones y se producen iones:



Ambos tipos de fisión del enlace desempeñan su parte en los mecanismos de reacción. En el caso de la sustitución de los halógenos por alcanos, en el mecanismo de reacción tiene lugar la fisión homolítica.

El prefijo *homo*, que significa «el mismo», proviene del griego y hace referencia al hecho de que a los dos productos les corresponde una misma asignación de electrones procedentes del enlace. El prefijo *hetero* significa «diferente» y hace referencia al hecho de que los electrones se reparten de forma desigual entre los fragmentos, produciéndose iones con cargas opuestas. El concepto de carga formal se puede visualizar con referencia a las especies de partículas producidas en estos dos tipos de fisión. En la Tabla 10.9 se ilustra esto último con referencia tanto a los radicales libres metilo como a los carbocationes.

■ Tabla 10.9

Cálculos correspondientes a la carga formal para determinadas especies que contienen carbono

Nombre de la especie	Átomo de carbono	Molécula de metano	Radical libre metilo	Carbación metilo
Estructura	$\cdot\dot{\text{C}}\cdot$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \times \\ \text{H} \times \text{C} \times \text{H} \\ \times \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \times \\ \text{H} \times \text{C} \cdot \\ \times \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \times \\ \text{H} \times \text{C}^+ \\ \times \\ \text{H} \end{array}$
Electrones en la capa de valencia del carbono	4	$8 \div 2 = 4$	$(6 \div 2) + 1 = 4$	$6 \div 2 = 3$
Carga	neutra	neutra	neutra	+1





## Mecanismo de reacción de los radicales libres

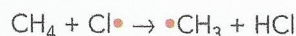
La formación de los halogenoalcanos por sustitución requiere la presencia de luz ultravioleta, ya que la reacción no puede tener lugar en la oscuridad porque se trata de una **reacción fotoquímica**.

La energía de un fotón de luz ultravioleta es del orden de  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$ , una energía suficiente para romper una molécula de cloro en átomos de cloro excitados, radicales libres de cloro:



Se cree que esta **fisión homolítica** del enlace entre los átomos de cloro es la etapa inicial de esta reacción.

En la segunda etapa parece ser que participa un radical libre de cloro que reacciona con una molécula de metano, produciéndose una molécula de cloruro de hidrógeno, además de un radical libre metilo:



El radical libre metilo reacciona a continuación:



Fíjate en que estas dos reacciones producen uno de los productos de la reacción global y, lo que es más importante, otro radical libre más. Estos radicales libres pueden continuar produciendo a su vez más radicales, con lo que la reacción se propaga sola: es una **reacción en cadena**.

A medida que la reacción prosigue se produce una acumulación de radicales libres que lleva a la etapa final de la secuencia de reacciones: la etapa de finalización. Esta etapa consiste en la recombinación de dos radicales libres. A continuación se muestran las tres posibles etapas de finalización:

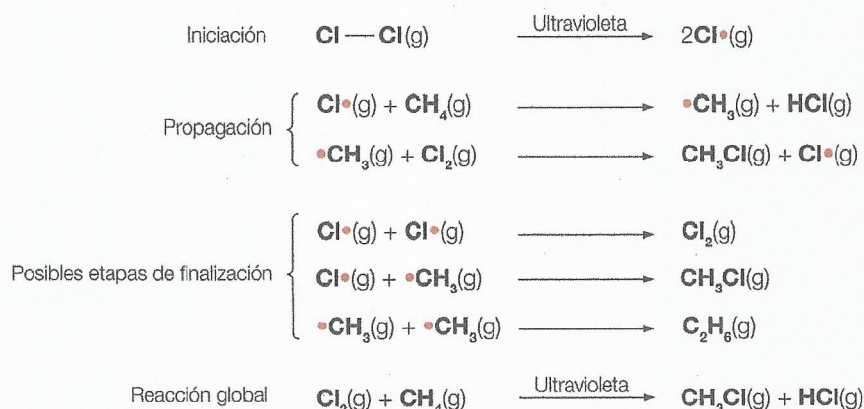


Fíjate en que, en estas reacciones, los radicales libres están siendo eliminados de la mezcla de reacción. La presencia de pequeñas cantidades de etano en los productos finales de la reacción es un indicador de que se trata verdaderamente de un mecanismo de reacción plausible. El resultado experimental de que por cada fotón ultravioleta original absorbido se producen, en promedio, 10000 moléculas de clorometano, confirma la idea de que en efecto se trata de una reacción en cadena.

Por tanto, este mecanismo de reacción consta de tres etapas principales: iniciación, propagación y finalización (Figura 10.68).

Se cree que los mecanismos de los radicales libres desempeñan también un papel destacado en otras reacciones orgánicas importantes, como la desintegración de las cadenas hidrocarbonadas y la formación de polímeros como el poli(eteno).

**Figura 10.68**  
Mecanismo de reacción de la sustitución de radicales libres entre el metano y el cloro en luz ultravioleta





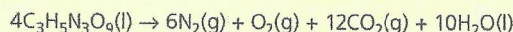
## Enlace con la teoría del conocimiento

### Rutas y mecanismos

Los mecanismos de reacción orgánicos son teorías y no se pueden demostrar más allá de toda duda. Los químicos se ven obligados a aceptar un mecanismo para una determinada reacción porque ofrece la forma más satisfactoria de explicar todos los datos disponibles sobre la reacción. Un análisis más detallado bien puede proporcionar pruebas experimentales de que el concepto que hay detrás de un mecanismo va en la dirección adecuada (por ejemplo, el hallazgo experimental de una pequeña cantidad de etano en la mezcla de reacción procedente de la cloración del metano es inesperado y representa un buen indicador de que los radicales libres metilo están relacionados con el progreso de la reacción). Cualquier mecanismo que propongamos está abierto a su refutación experimental. En el futuro se pueden descubrir nuevos datos que no sean consistentes con la teoría aceptada actualmente, de manera que tengamos que rechazarla o, con mayor frecuencia, modificarla. Por tanto, el campo de la química orgánica se encuentra en continuo desarrollo.

Las reacciones químicas que comportan la interconversión de grupos funcionales son la base para la síntesis de nuevos compuestos orgánicos y la comprensión del mecanismo es fundamental para nuestra comprensión de lo que es factible y puede ser explotable. La acumulación de una gran cantidad de datos sobre la química de los distintos grupos funcionales ha permitido a los químicos utilizar diversas rutas de reacción para realizar más avances en atención sanitaria, producción de alimentos y una amplia gama de áreas de desarrollo. Incluso la producción de materiales aparentemente destructivos puede producir también sustancias con aplicaciones beneficiosas. La nitroglicerina es un buen ejemplo de esto último.

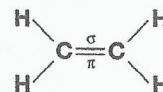
La nitroglicerina (trinitrato de propan-1,2,3-triol) es un explosivo líquido que se sintetiza calentando el glicerol (propano-1,2,3-triol) con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico concentrados. En su forma pura es extremadamente sensible a las sacudidas y explota violentamente. Alfred Nobel descubrió que este producto químico se podía absorber con seguridad en la diatomita, una roca blanda parecida a la creta. La combinación de nitroglicerina y diatomita se conoce como dinamita, que es más segura y no explota con una sacudida, sino que requiere una detonación. La dinamita se emplea de forma generalizada en la minería y en la demolición de edificios. La ecuación global de su descomposición es:



La nitroglicerina también se emplea para el tratamiento de la angina de pecho (contracción del músculo cardíaco) y la enfermedad cardíaca, ya que actúa como dilatador y ensancha los vasos sanguíneos.

## Alquenos

Los alquenos son también hidrocarburos y, por tanto, contienen únicamente carbono e hidrógeno. Su fórmula general es  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Los alquenos son hidrocarburos insaturados que contienen un doble enlace carbono-carbono que está formado por un enlace sigma ( $\sigma$ ) y un enlace pi ( $\pi$ ). Los átomos de carbono que forman el doble enlace tienen a su alrededor una disposición de grupos trigonal plana con ángulos de  $120^\circ$ , tal como se representa para el eteno en el diagrama de la derecha. Es importante destacar que el doble enlace carbono-carbono es más corto que el enlace simple carbono-carbono.



Los alquenos son compuestos relativamente más reactivos que los alcanos a causa del doble enlace carbono-carbono y experimentan diversas **reacciones de adición**.

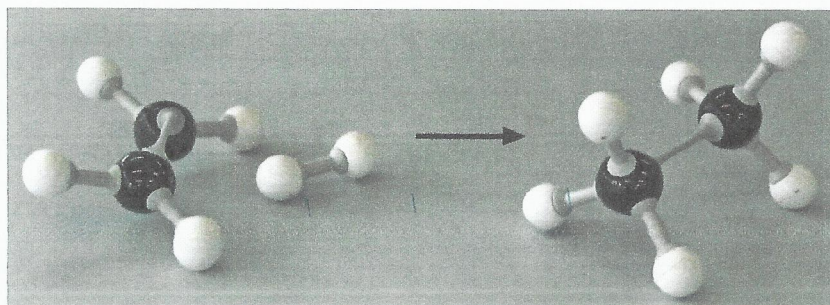
## Reacciones de los alquenos con el hidrógeno y los halógenos

El doble enlace carbono-carbono es el grupo funcional de los alquenos y es el lugar de la estructura donde se produce la reactividad química. El enlace pi ( $\pi$ ) es más débil que el sigma ( $\sigma$ ) y es relativamente fácil de romper sin que la molécula se separe. Por tanto, se pueden producir reacciones de adición en las que se añaden varias moléculas a los átomos de carbono que participan originalmente en el doble enlace. Todos los productos de estas reacciones son moléculas saturadas.

## Hidrogenación

La más simple de estas reacciones de adición es la adición de hidrógeno a lo largo del doble enlace carbono-carbono para producir el alcano (Figura 10.69).

■ **Figura 10.69**  
Representación de la hidrogenación del eteno para producir etano

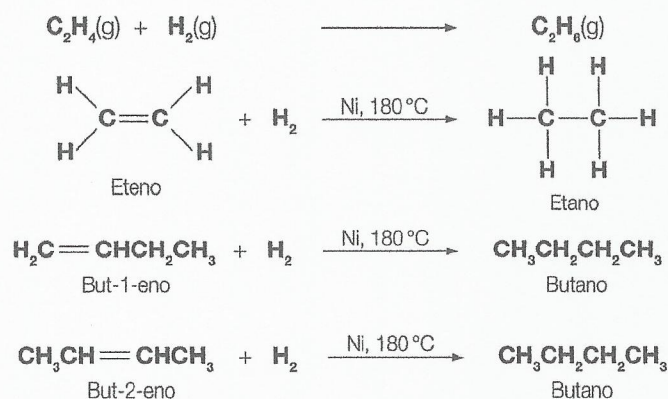






■ **Figura 10.70** La margarina es sólida pero se puede extender a temperatura ambiente

El hidrógeno reacciona con los alquenos para formar alcanos en presencia de un catalizador de níquel a unos 180 °C:

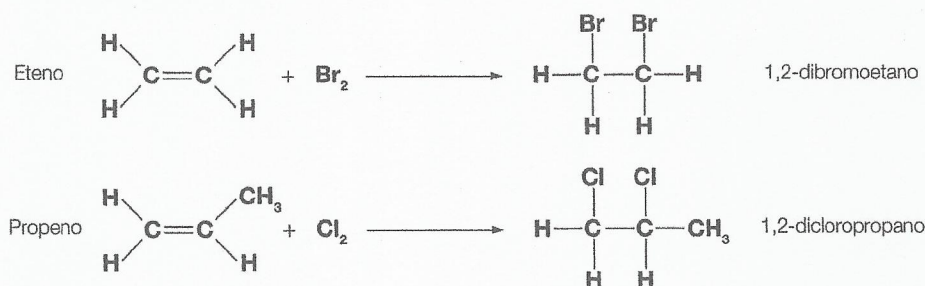


Fíjate en que, una vez añadido el hidrógeno, se pierde cualquier isomerismo debido a la posición del doble enlace.

Este proceso, conocido como **hidrogenación**, se emplea en la industria de la margarina para convertir los aceites que contienen cadenas hidrocarbonadas insaturadas en compuestos más saturados que tienen puntos de fusión más elevados. El objetivo es que la margarina sea sólida a temperatura ambiente (Figura 10.70). No obstante, en la actualidad existe una preocupación generalizada en relación con los posibles efectos sobre la salud de las grasas producidas de esta manera, conocidas como grasas *trans*.

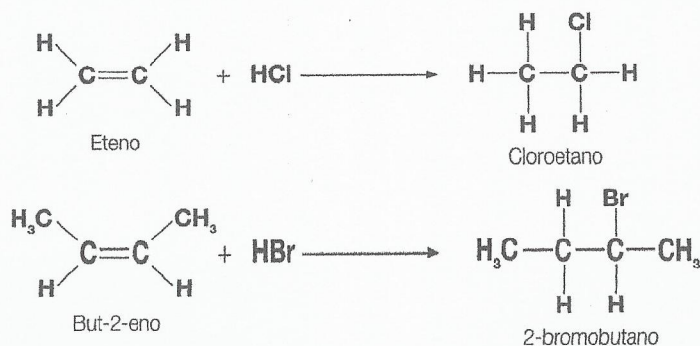
## Halogenación

Los halógenos reaccionan con los alquenos para producir compuestos disustituídos. Estas reacciones tienen lugar con facilidad a temperatura ambiente y están acompañadas por la pérdida de color del reactivo halógeno. Fíjate en que los átomos halógenos quedan enlazados a través del doble enlace carbono-carbono, de manera que la estructura del producto tiene los átomos halógenos sobre átomos de carbono *contiguos*. Generalmente el halógeno se disuelve en un disolvente no polar como el hexano.



## Otras reacciones de adición

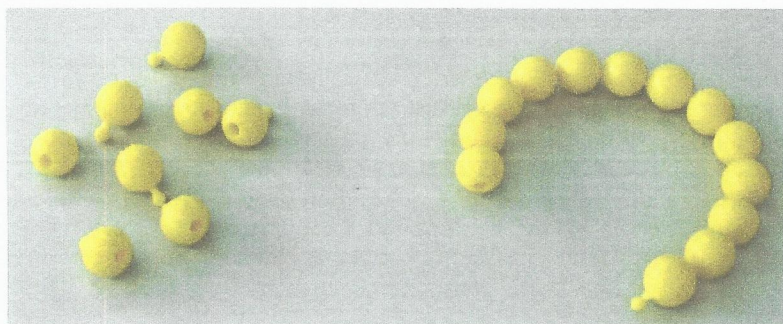
Los haluros de hidrógeno (HCl, HBr, etc.) reaccionan con los alquenos para producir halogenoalquenos. Estas reacciones tienen lugar rápidamente en disolución a temperatura ambiente. Por ejemplo, el eteno reacciona con el cloruro de hidrógeno para formar cloroetano y el but-2-eno reacciona con el bromuro de hidrógeno para formar 2-bromobutano:





Los alquenos y los alquenos sustituidos experimentan fácilmente reacciones de adición mediante la ruptura de uno de sus dobles enlaces (el que se rompe es el enlace  $\pi$ ) y gracias a esta propiedad se pueden unir entre sí para producir cadenas largas conocidas como **polímeros**. El alqueno empleado en este tipo de reacción se conoce como **monómero** y su naturaleza química es la que determina



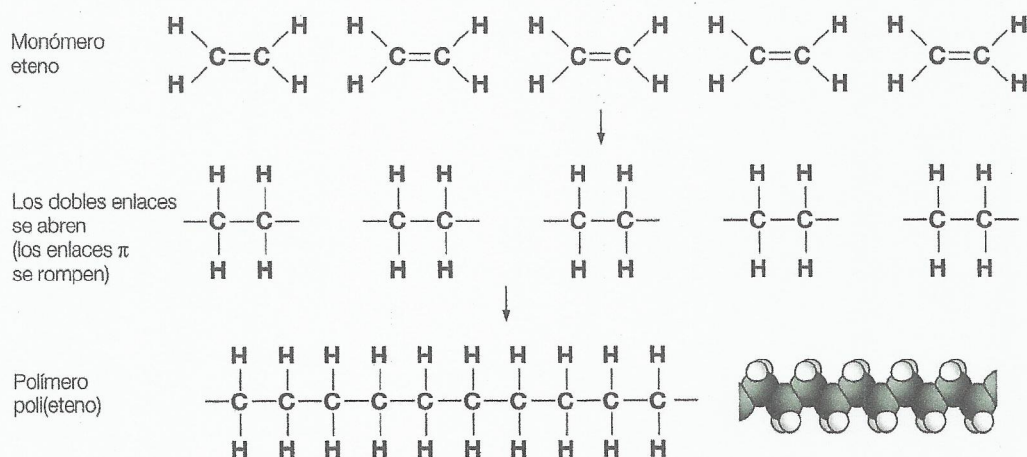


■ **Figura 10.72**  
El ensamblaje de cuentas en una cadena representa un modelo del proceso de polimerización

las propiedades del polímero. Los polímeros, que habitualmente contienen miles de moléculas del monómero, se encuentran entre los principales productos de la industria química orgánica. En realidad, muchos de los plásticos que empleamos más frecuentemente y que son de mayor utilidad son polímeros de alquenos. En la Figura 10.72 se muestra una analogía para el proceso de polimerización: las cuentas individuales son los monómeros, que se pueden unir entre sí formando una larga cadena que representa la molécula de polímero.

El eteno, por ejemplo, se polimeriza para formar poli(eteno), conocido habitualmente como polieteno (Figura 10.73). Esta molécula se sintetizó por primera vez en 1935 en las Industrias Químicas Imperiales (ICI, por sus siglas en inglés) en el Reino Unido. El proceso fue descubierto en gran parte por la contaminación accidental de los reactivos con oxígeno y el producto se denominó originalmente «Alcateno». Este producto poseía unas propiedades de aislamiento eléctrico excelentes y se empleó en el desarrollo del radar durante la Segunda Guerra Mundial. Se suele emplear en los recipientes domésticos, bolsas de plástico, tanques de agua y tuberías.

■ **Figura 10.73**  
Representación diagramática de la polimerización del eteno para formar poli(eteno)

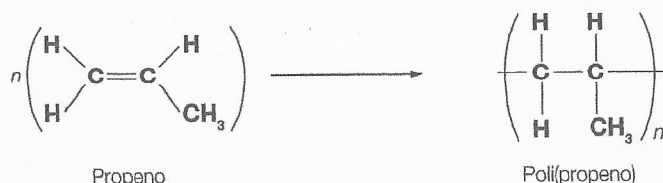


El proceso esquematizado en la Figura 10.73 se resume mediante una ecuación que se suele escribir tal como se muestra a continuación. En ella,  $n$  representa el número de unidades que se repiten y es un número grande.



Aunque las cadenas formadas en el proceso de polimerización de adición son saturadas, los nombres de los polímeros formados siguen conteniendo el sufijo *-eno*. Esto es así porque la forma normal de nombrar el polímero es empleando el prefijo *poli-* seguido por el nombre del monómero entre paréntesis, por ejemplo poli(propeno). Fíjate también en la forma normal de representar un polímero en una ecuación: con la unidad que se repite entre paréntesis seguida de la letra  $n$ , que simboliza un número grande.

Tras el descubrimiento del poli(eteno) y su utilidad, se ha investigado mucho para producir otros polímeros de adición con propiedades modificadas para adecuarlas a muchos usos prácticos distintos. El propeno se polimeriza para formar poli(propeno), que se suele denominar también polipropileno. Este polímero se emplea en la industria textil, especialmente en la fabricación de tejidos térmicos para las actividades de exterior.

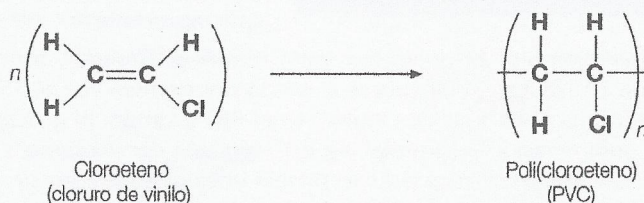




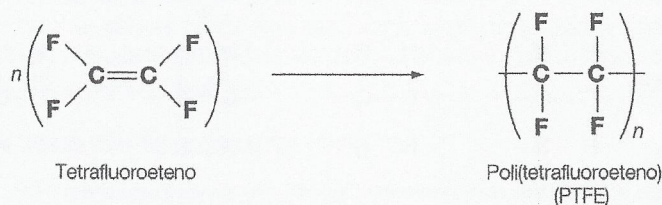
Perspectivas  
adicionales

## Otros polímeros de adición

El poli(cloroeteno), también conocido como PVC (cloruro de polivinilo), se emplea de forma generalizada en todas las formas de materiales de construcción, embalaje, revestimiento de cables eléctricos, etc. y se trata de uno de los plásticos más importantes del mundo. Su uso generalizado no está exento de controversia, ya que su síntesis está relacionada con algunos productos secundarios tóxicos conocidos como dioxinas, que deben estar contenidas en recipientes controlados. Las dioxinas (Capítulo 22) están relacionadas con trastornos reproductivos y diversos cánceres.



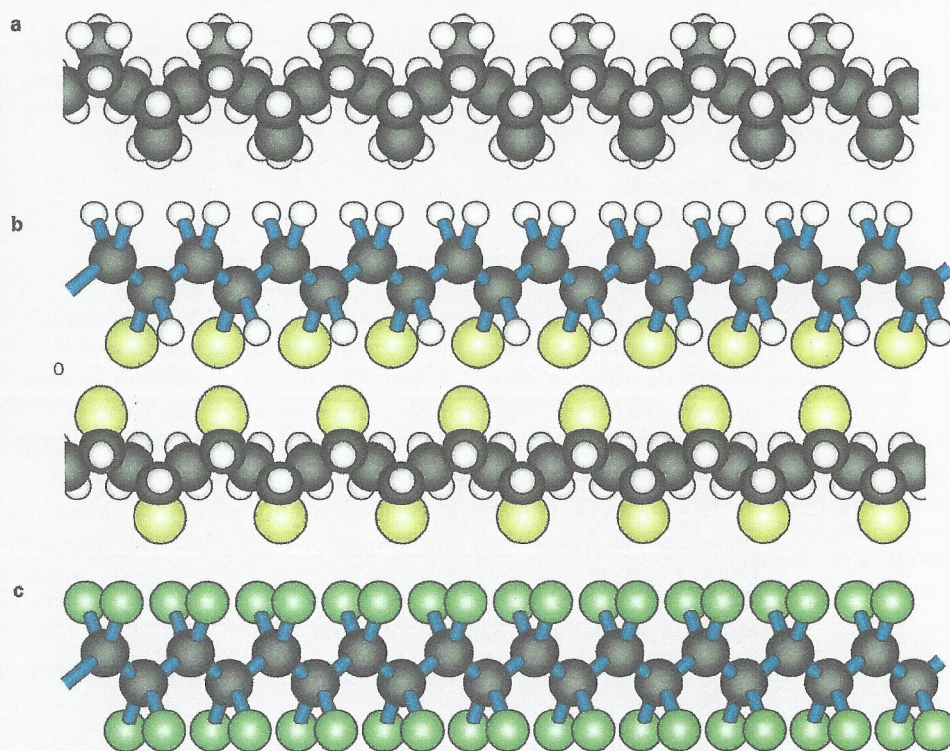
Otro polímero interesante es el conocido como PTFE: poli(tetrafluoroeteno), que tiene unas propiedades características de superficie antiadherente y se emplea mucho en sartenes antiadherentes bajo marcas comerciales registradas, como Teflon®. También forma una de las capas en la fabricación de tejidos resistentes al agua y transpirables, como el Gore-tex®.



En la Figura 10.74 se muestran estructuras modelo de estos tres polímeros tan utilizados. En la Tabla 10.10 se resumen las variadas y diversas aplicaciones de estos polímeros fabricados.

■ **Figura 10.74**

Representaciones de las estructuras de cadena de a poli(propeno), b poli(cloroeteno) y c poli(tetrafluoroeteno). Fíjate en que las cadenas laterales  $-\text{Cl}$  o  $-\text{CH}_3$  de a y b están unidas a todos los átomos de carbono alternos de la cadena





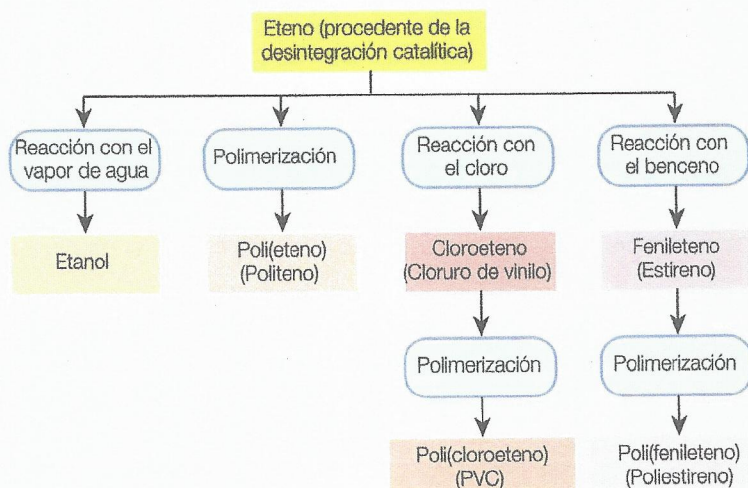
■ **Tabla 10.10**  
Algunas aplicaciones  
de los polímeros de  
adición

Polímero (y marca(s)-comercial(es))	Monómero	Propiedades	Ejemplos de uso
Poli(eteno) (polietileno, politeno, PE)	Eteno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Resistente, duradero	Bolsas de plástico, cuencos, botellas, embalajes
Poli(propeno) (polipropileno, PP)	Propeno $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Resistente, duradero	Cajones de embalaje y cajas, cuerdas de plástico
Poli(cloroeteno) (cloruro de polivinilo, PVC)	Cloroeteno $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Fuerte, duro (no tan flexible como el politeno)	Aislamiento, tuberías y canalones
Poli(tetrafluoroeteno) (politetrafluoroeteno, Teflon®, PTFE)	Tetrafluoroeteno $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Superficie antiadherente, resiste altas temperaturas	Sartenes antiadherentes, grifos y juntas antiadherentes
Poli(fenileteno) (poliestireno, PS)	Fenileteno (estireno) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	Ligero, mal conductor del calor	Aislamiento, embalaje (espuma)

### Importancia económica de las reacciones de los alquenos

Los alquenos experimentan reacciones de adición con facilidad y se emplean como materias primas en la fabricación de muchos productos químicos importantes para la industria. En la Figura 10.75 se muestran algunas de las principales reacciones industriales de adición en las que aparece el eteno, que se obtiene a su vez a partir de la desintegración catalítica de las fracciones hidrocarbonadas en la destilación del petróleo crudo.

■ **Figura 10.75**  
Algunos de los productos  
industriales derivados  
del eteno



#### Naturaleza de la ciencia

#### La serendipia en la ciencia

Históricamente han existido algunos famosos ejemplos de descubrimientos «accidentales» que sirven para demostrar que no todos los avances científicos se producen tal y como se habían planeado. Como hemos mencionado anteriormente, el descubrimiento de la primera forma de poli(eteno), conocido como «Alcateno» fue de algún modo fortuito, aunque los investigadores estaban estudiando las polimerizaciones. Roy Plunkett (1910-1994) fue un químico industrial estadounidense que trabajaba para DuPont y que en 1938 inventó accidentalmente el teflón. Plunkett estaba trabajando con tetrafluoroeteno cuando descubrió que una muestra se había polimerizado convirtiéndose en un sólido ceroso con unas propiedades asombrosas, como una fricción superficial baja, una alta resistencia al calor y resistencia a la corrosión. Otro ejemplo de serendipia en el campo de la polimerización fue el descubrimiento de los «superpegamentos» de cianocrilato. El cianocrilato original fue descubierto en 1942 mientras se buscaban materiales para fabricar miras de plástico transparentes para fusiles durante la Segunda Guerra Mundial. Un equipo de científicos encabezado por Harry Coover Jr. se tropezó con una composición que pegaba todo lo que se ponía en contacto con ella y, lógicamente, fue desestimada para el uso que se le quería dar originalmente. Sin embargo, en 1951, se redescubrieron los cianocrilatos y se reconoció su verdadero potencial



comercial. El primer adhesivo de cianocrilato (los compuestos contienen los grupos funcionales éster y nitrilo mencionados en este capítulo) fue comercializado en 1958. En la actualidad se emplean mucho, no solo en el hogar sino también en la construcción y en la medicina, por ejemplo.

Posiblemente puedes pensar en otros ejemplos de serendipia científica en otros campos de la investigación, pero no todos los científicos e ingenieros tuvieron una suerte similar. Thomas Midgley fue un investigador científico estadounidense que patentó el tetraetilo de plomo como aditivo para frenar la ignición prematura («detonación») de los motores de los coches. En un principio este descubrimiento fue un gran éxito pero, con el tiempo, crecieron la concienciación y la preocupación por los efectos perjudiciales de los niveles de plomo atmosférico. El plomo es un neurotóxico especialmente dañino en el caso de los niños pequeños. Desde 1986, el uso de la gasolina con plomo se ha ido retirando progresivamente, en especial porque también «envenena» el catalizador que se coloca justo antes del tubo de escape, y en la actualidad quedan muy pocos países donde todavía se emplea. Curiosamente, Midgley tuvo relación con el descubrimiento y el máquetin de los clorofluorocarbonos (CFC), otro producto notablemente eficaz que, con el tiempo, se demostró que tenía efectos perjudiciales para el medioambiente.

## ■ Alcoholes

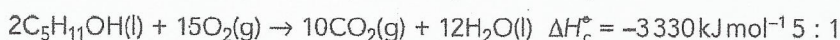
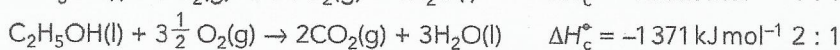
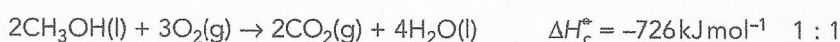
Los alcoholes contienen el grupo funcional hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) y su fórmula general es  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . El grupo hidroxilo es un grupo polar que contiene un átomo de hidrógeno; por tanto, la solubilidad de las moléculas de agua aumenta con respecto a la de los alcanos correspondientes. El alcohol más común, el etanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , es fácilmente soluble en agua. Las moléculas de alcohol pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua mediante el grupo hidroxilo.

## Combustión completa de los alcoholes

Los alcoholes se queman en aire u oxígeno para formar dióxido de carbono y agua y estas reacciones son fuertemente exotérmicas. De hecho, los alcoholes son combustibles eficaces y se emplean en los mecheros de alcohol y calentadores similares. La cantidad de energía liberada por mol de alcohol aumenta a medida que ascendemos por la serie homóloga debido principalmente al hecho de que aumenta la cantidad de dióxido de carbono producida por mol de alcohol. Hemos visto antes que la fortaleza del enlace del dióxido de carbono contribuye enormemente a la naturaleza exotérmica de estas reacciones de combustión.

A continuación podemos ver las ecuaciones para la quema de diferentes alcoholes:

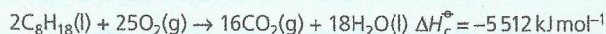
$\text{CO}_2$  : proporción de alcohol



Aunque los alcoholes contienen oxígeno, se siguen comportando como hidrocarburos y producen monóxido de carbono en lugar de dióxido de carbono cuando se queman con un suministro limitado de oxígeno.

Durante varios años, algunos países, como Brasil, han combinado el etanol con la gasolina para producir un combustible para coches denominado gasohol. Con esta decisión, el país se vuelve menos dependiente del suministro de gasolina, pero la contrapartida es que el gasohol no es tan eficiente en términos de producción energética.

- 7** Demuestra que un gramo de octano produce un 60% más de energía que la misma masa de etanol, a partir de las cifras anteriores para la quema del etanol y las del octano que aparecen en la ecuación inferior.



A pesar de que los alcoholes son menos eficientes desde el punto de vista energético que los combustibles basados en hidrocarburos, todavía presentan la ventaja de que se pueden producir a partir de fuentes renovables. El etanol se puede producir por fermentación, lo que había sugerido inicialmente que el etanol era un combustible «neutro en emisiones de carbono».



Perspectivas  
adicionales

## Biocombustibles

Otros países han seguido el temprano ejemplo de Brasil, que ha estado utilizando durante muchos años el bioetanol como combustible para el transporte (Figura 10.76), y han incrementado su producción de combustibles a partir de cultivos ricos en carbohidratos, como el maíz o la caña de azúcar. Estos combustibles se consideraron en un inicio «neutros en emisiones de carbono» porque al replantar la cosecha se absorbía la misma cantidad de dióxido de carbono que se liberaba al quemar el combustible. En 2003 la Unión Europea se propuso el objetivo de haber sustituido en 2010 el 5,75% de todos los combustibles de origen fósil (gasolina y gasóleo) por biocombustibles. La ventaja fundamental de estos biocombustibles de «primera generación» era su facilidad de fabricación con la tecnología disponible. Los métodos empleados no eran muy distintos de los utilizados para fabricar vodka o aceite para cocinar.

■ **Figura 10.76**  
Tanto el etanol  
como el metanol  
tienen utilidad como  
biocombustibles



Sin embargo, el aumento de la producción de estos biocombustibles ha desvelado rápidamente la existencia de algunos defectos económicos no previstos. Las cosechas para la producción de combustible compiten con las cosechas para alimentación por el uso de la tierra y esta situación está haciendo que los alimentos se encarezcan en los países en desarrollo. Las credenciales verdes de estos primeros biocombustibles también son objeto de controversia porque los métodos de agricultura intensiva requeridos para que la producción masiva sea eficiente emplean a su vez cantidades importantes de energía. A finales de 2007 ya había quedado claro que la solución potencial había pasado a formar parte del problema.

Estas consideraciones han llevado a la exploración de otras fuentes de etanol incluyendo, por ejemplo, el empleo de serrín procedente de los aserraderos como punto inicial para la producción. Los aceites vegetales obtenidos en cultivos como la colza y los girasoles se están desarrollando también como combustibles y el aceite de cocina reciclado se está utilizando como componente del biodiésel. El biodiésel contiene ésteres, que se obtienen a partir de aceites vegetales como el aceite de semillas de colza o a partir de grasas animales. El continuo crecimiento de nuevas plantas productoras de aceite, que absorben dióxido de carbono del aire a través de la fotosíntesis, significa que el biodiésel contribuye menos que los combustibles de origen fósil al calentamiento global. Todos los fabricantes de coches han desarrollado vehículos con motores adaptados para su funcionamiento con estos nuevos combustibles.

## Reacciones de oxidación de los alcoholes

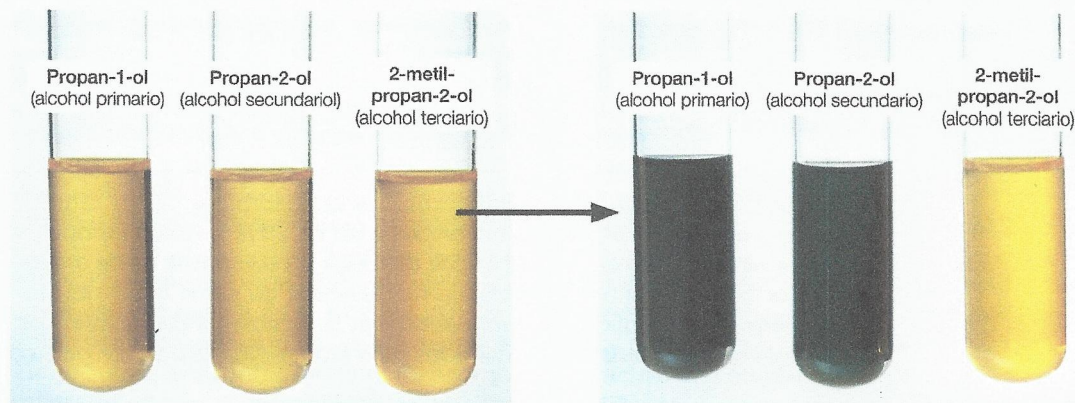
El grupo funcional alcohol se puede oxidar convirtiéndose en otras importantes moléculas orgánicas. Estas reacciones alteran el grupo funcional, mientras que la parte restante del esqueleto de carbono permanece invariable. Los posibles productos de la oxidación dependen de si el alcohol en cuestión es primario, secundario o terciario.

En estas reacciones se pueden emplear diversos agentes oxidantes y el más empleado en el laboratorio es el dicromato(VI) de potasio acidificado, que forma una disolución de color naranja brillante. Cuando la mezcla de reacción se calienta, se produce un cambio de color porque el Cr(VI) se reduce a Cr(III), que es de color verde, mientras que el alcohol se oxida (Figura 10.77).



■ Figura 10.77

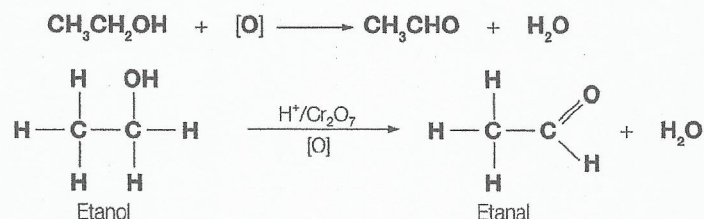
Oxidación de los alcoholes con una disolución de dicromato(VI) de potasio acidificado. Los distintos alcoholes reaccionan de forma también distinta; los alcoholes terciarios no reaccionan



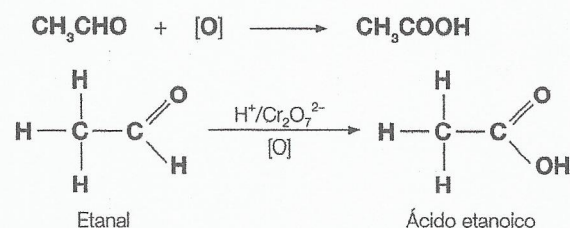
En la escritura de estas reacciones a menudo es más fácil representar el agente oxidante simplemente como [O]. A continuación se describen las reacciones de oxidación de los distintos alcoholes.

### Alcoholes primarios

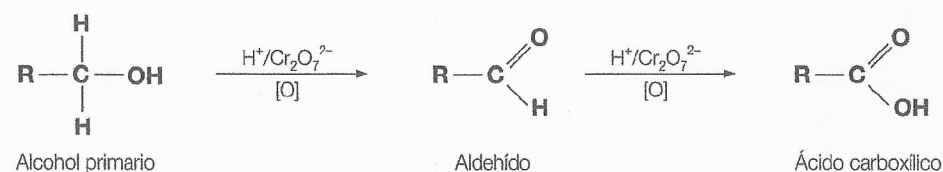
Los alcoholes primarios, como el etanol, se oxidan en un proceso que consta de dos etapas: primero se oxidan en un aldehído y después en un ácido carboxílico. Por tanto, el etanol se oxida primero a etanal, lo que se puede ver como una oxidación por eliminación de un hidrógeno.



La segunda etapa es la conversión del etanal en ácido etanoico. La oxidación del etanol en ácido etanoico es una de las oxidaciones químicas más antiguas practicadas por los seres humanos. Es la reacción que tiene lugar cuando se expone el vino al aire y a la acción bacteriana para producir vinagre.



En resumen, todo alcohol primario experimenta la siguiente secuencia de reacciones de oxidación:

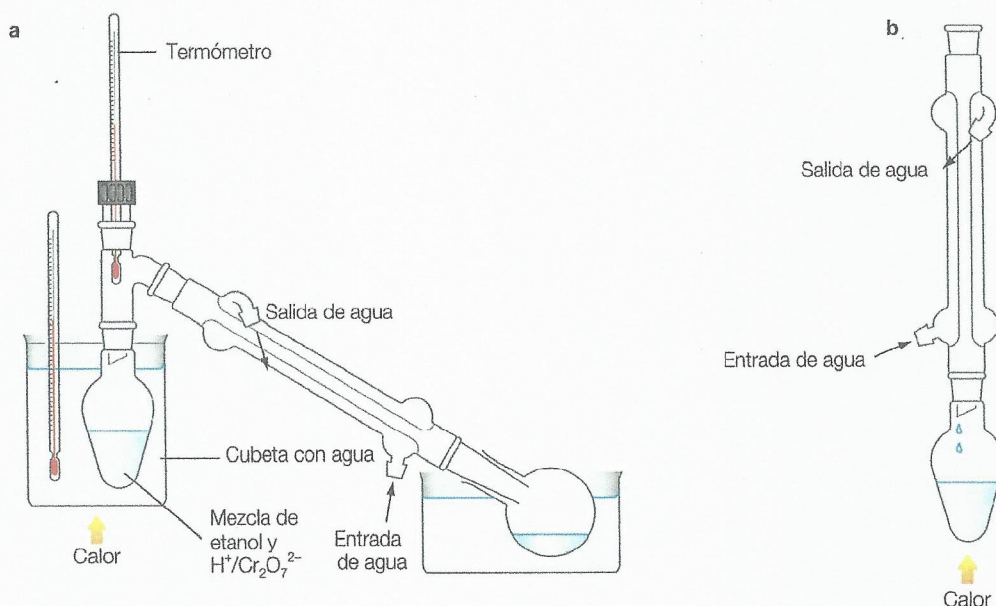


Cuando se llevan a cabo estas oxidaciones se pueden ajustar las condiciones experimentales con el objeto de preparar los diferentes productos. Si el producto deseado es el aldehído, se puede retirar de la mezcla de reacción destilándolo a medida que se forma (Figura 10.78a). Esto se puede conseguir porque los puntos de fusión de los aldehídos son más bajos que los de los alcoholes o los ácidos carboxílicos y, a diferencia de estos, los aldehídos no tienen la capacidad de establecer puentes de hidrógeno entre sus moléculas. La producción de aldehído también se puede ver favorecida por un exceso de alcohol frente al agente oxidante.



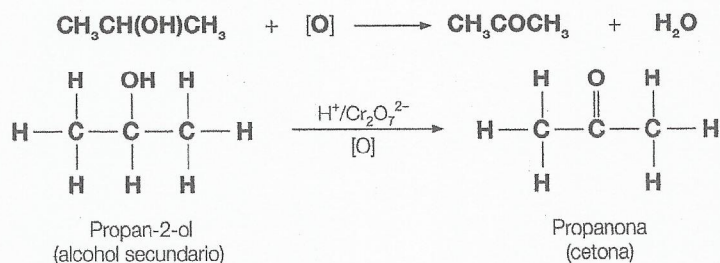
Sin embargo, si el producto que deseamos obtener es el ácido carboxílico, debemos dejar el aldehído en contacto con el agente oxidante durante un periodo de tiempo prolongado. En este caso se pone en marcha un aparato para reflujo (Figura 10.78b) y se emplea un exceso de agente oxidante para favorecer la oxidación completa en ácido carboxílico.

**Figura 10.78**  
**a** Aparato de destilación empleado para obtener el aldehído como producto de la oxidación del etanol  
**b** Aparato de reflujo empleado en la oxidación completa del etanol en ácido etanoico



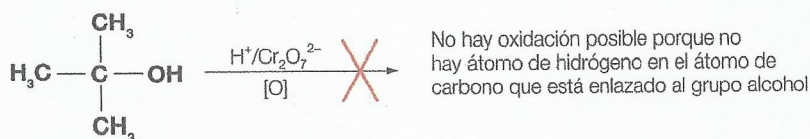
### Alcoholes secundarios

Los alcoholes secundarios tienen un único hidrógeno unido al átomo de carbono que lleva el grupo funcional. Esto significa que cuando se oxidan hay un único producto posible: una cetona. La oxidación del propan-2-ol produce propanona como producto orgánico.



### Alcoholes terciarios

Los alcoholes terciarios no se oxidan fácilmente en condiciones moderadas comparables porque no hay átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono al que se encuentra unido el grupo hidroxilo. Toda oxidación de alcoholes terciarios requiere condiciones más drásticas porque hace falta romper el esqueleto de carbono de la molécula. En consecuencia, cuando se calienta el agente oxidante dicromato(VI) de potasio acidificado con un alcohol terciario, no observamos un cambio de color (Figura 10.77).





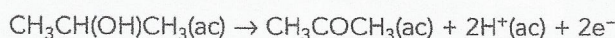
### Perspectivas adicionales

## Semiecuciones redox para la oxidación de los alcoholes

La oxidación de los alcoholes mediante dicromato(VI) de potasio acidificado se puede representar por medio de ecuaciones en las que el agente oxidante se escribe como [O] y las reacciones se consideran en términos de eliminación de hidrógeno o ganancia de oxígeno.

No obstante, también se pueden escribir las ecuaciones que representan la pérdida de electrones de manera que la ecuación global se puede representar mediante la combinación de dos semiecuciones, una para la oxidación y otra para la reducción asociada. En el Capítulo 9 puedes ver ejemplos para el etanol y el etanal.

Podemos tomar otro ejemplo, la oxidación del propan-2-ol en propanona, que se puede representar mediante la siguiente semiecución:

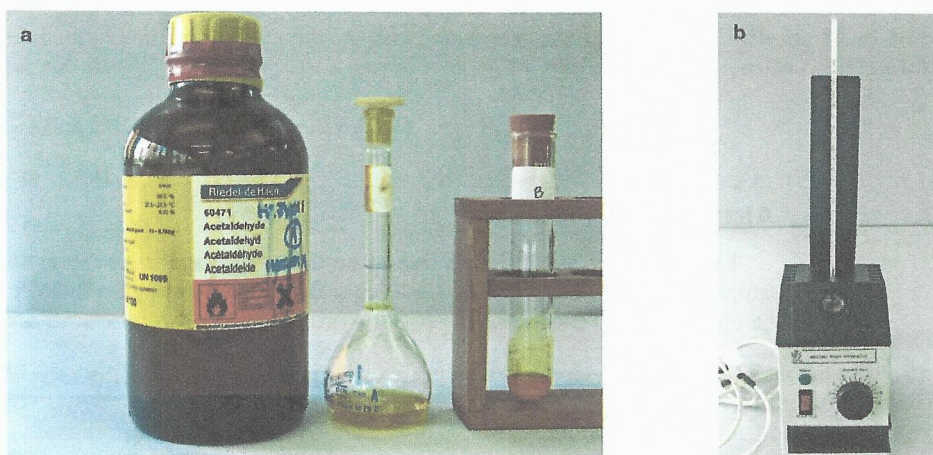


## Productos de oxidación de los alcoholes primarios y secundarios

Todos los productos iniciales de la oxidación de los alcoholes (ya sean primarios o secundarios) contienen el grupo  $\text{>C=O}$ , que está presente tanto en los aldehídos como en las cetonas.

■ Figura 10.79

a Prueba con 2,4-dinitrofenilhidracina para los aldehídos y las cetonas. En ambos casos se forma un precipitado de color naranja.  
b Aparato comercial para determinar el punto de fusión

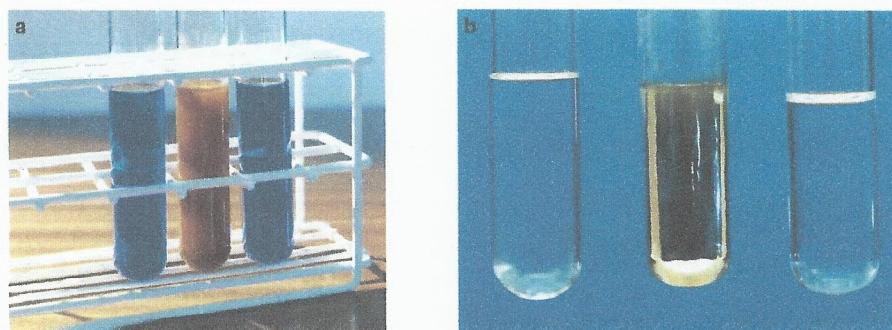


La prueba típica para determinar el aldehído o la cetona se basa en que ambos forman precipitados cristalinos de color naranja con una disolución de 2,4-dinitrofenilhidracina (Figura 10.79a). El precipitado se puede recrystalizar y se puede determinar su punto de fusión (Figura 10.79b), lo que nos permite identificar el aldehído o la cetona concretos que estamos sometiendo a prueba.

La prueba con la disolución de 2,4-dinitrofenilhidracina no permite distinguir entre aldehídos y cetonas. Existen, sin embargo, dos pruebas simples que permiten esta identificación y que están basadas en el hecho de que los aldehídos se pueden oxidar, mientras que las cetonas no. La disolución de Fehling y el reactivo de Tollens son dos reactivos moderadamente oxidantes que pueden reaccionar con los aldehídos para producir ácidos carboxílicos (Figura 10.80).

■ Figura 10.80

a La disolución de Fehling produce un precipitado de color anaranjado parduzco con los aldehídos; b el reactivo de Tollens produce un «espejo de plata» en el interior del tubo de ensayo. En ambos casos, el tubo central contenía etanal y el tubo de la derecha, propanona, mientras que el tubo de la izquierda contiene el reactivo inicial sin reaccionar



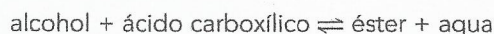


La disolución de Fehling contiene sulfato de cobre(II) alcalino y el precipitado es óxido de cobre(I). El reactivo de Tollens es una disolución de nitrato de plata en amoníaco y el precipitado de plata metálica reviste el interior del tubo de ensayo produciendo un «espejo».

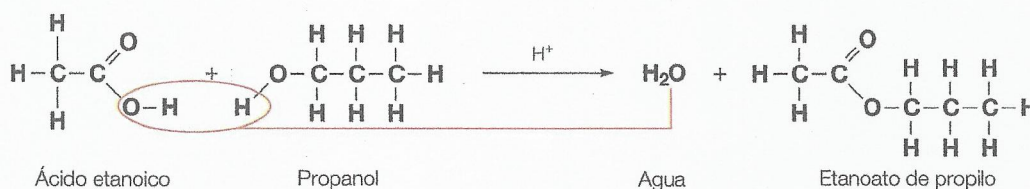
## Reacciones de esterificación

Los ésteres derivan de los ácidos carboxílicos mediante reacción con los alcoholes y tienen una amplia variedad de aplicaciones que van desde las sustancias aromatizantes a los disolventes y los explosivos. Uno de los analgésicos más empleados, la aspirina, es un éster, mientras que una de las principales clases de polímeros es la de los poli(ésteres). Las grasas y los aceites vegetales son ésteres de origen natural y su hidrólisis alcalina (saponificación) se emplea para la producción de jabones.

La **esterificación** es una reacción reversible que se produce entre un alcohol y un ácido carboxílico cuando se calientan bajo reflujo en presencia de un catalizador, generalmente ácido sulfúrico concentrado:



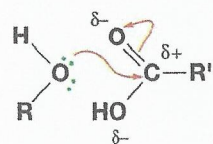
Esta reacción se puede ver como una **reacción de condensación** porque la adición de las dos moléculas produce una eliminación de agua (Figura 10.81).



■ **Figura 10.81** La reacción de esterificación comporta la eliminación de agua

La etapa inicial de la reacción se puede ver como el ataque nucleofílico de la molécula de alcohol sobre el átomo de carbono deficiente en electrones situado en el centro del grupo ácido carboxílico. La molécula de alcohol es un nucleófilo a causa de los pares solitarios de electrones del átomo de oxígeno (Figura 10.82). Estudiaremos con más detalle la naturaleza de los nucleófilos en la siguiente sección, cuando hablemos de los halogenoalcanos.

El punto de fusión del éster es el más bajo de los puntos de fusión de los componentes de la mezcla de reacción y, por tanto, se puede separar mediante destilación. En la Figura 10.83 (al dorso) se representan las etapas de la purificación de una muestra de un éster, en este caso etanoato de etilo. Los ésteres tienen olores distintivos que a menudo se pueden detectar si la mezcla de reacción se vierte en un vaso de precipitación con agua. El éster se extiende por la superficie del agua porque es insoluble, ya que la molécula no dispone de grupos  $-\text{OH}$  libres y, por tanto, no puede interactuar con el agua mediante puentes de hidrógeno.



■ **Figura 10.82**  
Ataque nucleofílico  
de una molécula de  
alcohol sobre un ácido  
carboxílico

## Halogenoalcanos

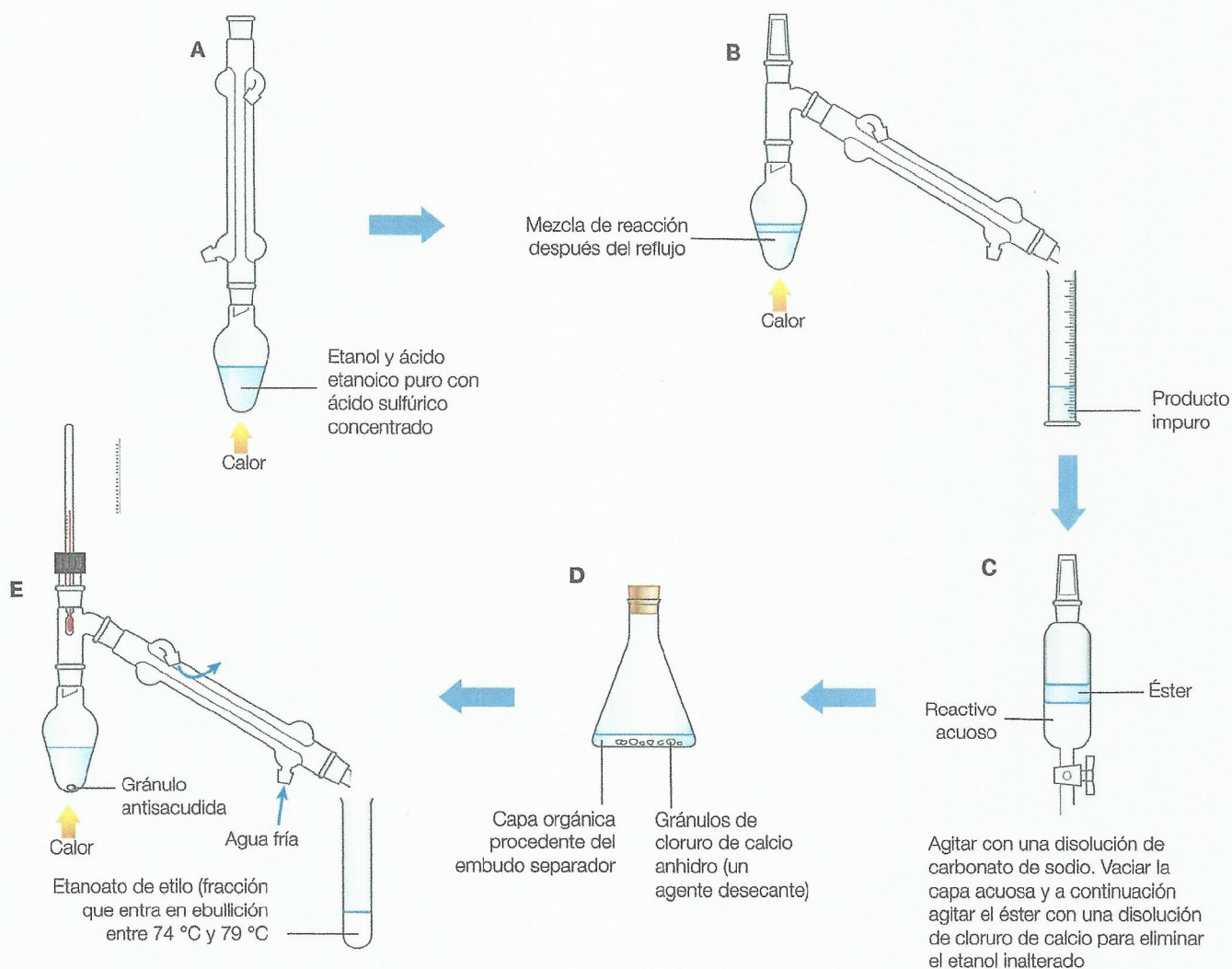
Los halogenoalcanos contienen un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo unido al esqueleto de carbono de la molécula y su fórmula general es  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ , donde X = un halógeno. En general son líquidos oleosos (Figura 10.84) que no se mezclan con el agua.

## Reacciones de sustitución de los halogenoalcanos con hidróxido de sodio

Los halogenoalcanos son moléculas saturadas, pero los átomos halógenos se pueden sustituir por otros átomos o grupos en las **reacciones de sustitución**. Esto significa que los halogenoalcanos son muy útiles en rutas de reacción que nos permiten sintetizar muchos productos orgánicos importantes.

Los halogenoalcanos también se utilizan directamente en muchos productos. En particular, el grupo de compuestos conocido como CFCs (clorofluorocarbonos) se empleaba en los refrigerantes y en los propelentes de los aerosoles en muchas partes del mundo desde los años 1930. La creciente preocupación sobre el papel desempeñado por los CFC en la destrucción de la **capa de ozono** estratosférica, que protege a nuestro planeta de la radiación ultravioleta perjudicial, ha llevado a la introducción de regulaciones para su distribución y empleo siguiendo el Protocolo de Montreal. Desgraciadamente, la estabilidad de estas moléculas es tan elevada que aunque ya no se liberan a la atmósfera en grandes cantidades, tienen gran probabilidad de permanecer activas (y por tanto destructivas) en la atmósfera durante generaciones.



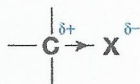


■ **Figura 10.83** Las diversas etapas del método práctico de purificación del etanoato de etilo producido en una reacción de esterificación



■ **Figura 10.84** Los halogenoalcanos son habitualmente líquidos oleosos

La mayor electronegatividad del átomo halógeno significa que el enlace carbono-halógeno está polarizado, lo que da lugar a la distribución de carga siguiente:



El átomo de carbono unido al de halógeno tiene, por tanto, una carga positiva parcial y se puede describir como deficitario en electrones, lo que le hace susceptible de ser atacado por un grupo de sustancias químicas denominadas **nucleófilos** (unas especies que son ricas en electrones y que, en consecuencia, son atraídas hacia regiones donde hay déficit de electrones). Los nucleófilos tienen un par de electrones solitarios y pueden estar cargados negativamente.

Los halogenoalcanos son moléculas saturadas (como los alcanos) y también experimentan reacciones de sustitución. Un buen ejemplo de este tipo de reacciones es la reacción de sustitución en la que participa el ion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) de álcalis como, por ejemplo, una disolución de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH(ac)}$ ). En esta reacción, el ion  $\text{OH}^-$  es el nucleófilo y sustituirá al halógeno. En el proceso, el halogenoalcano se convierte en un alcohol. Estas reacciones se describen comúnmente como reacciones de sustitución nucleófila (reacciones  $\text{S}_\text{N}$ ).



El mecanismo exacto de estas reacciones depende de si el halogenoalcano es primario, secundario o terciario, ya que esto influye en el entorno del enlace carbono-halógeno. En mecanismos de reacción orgánicos, se suelen utilizar **flechas curvas** para representar el movimiento de los pares de electrones durante las transformaciones que tienen lugar durante las reacciones químicas.

### Flechas curvas y mecanismos de reacción

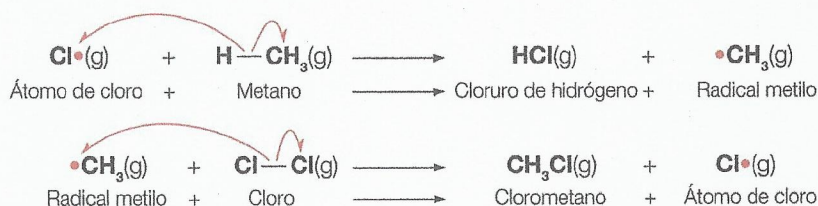
A la hora de describir con detalle las transformaciones que tienen lugar en los mecanismos de reacción que comportan la ruptura de enlaces ya existentes y la creación de otros nuevos, necesitamos un sistema que ilustre el movimiento de los electrones involucrados. Cada enlace covalente está formado por dos electrones y, por tanto, debemos denotar el movimiento de *pares de electrones*.

El sistema generalmente aceptado se basa en describir el movimiento de pares de electrones mediante «flechas curvadas». El extremo romo de la flecha indica la posición inicial del par de electrones (ilustrado en el diagrama inferior mediante el inicio de la flecha en el par solitario situado sobre el ion  $\text{OH}^-$  de la izquierda. La cabeza de la flecha está posicionada para indicar dónde van a parar los electrones), por tanto, el par de electrones indicado formará un enlace entre los átomos de oxígeno y de carbono.



Merece la pena destacar la segunda «flecha curvada» del diagrama, ligeramente distinta de la primera. Esta segunda flecha indica que los electrones que participan en el enlace C-X se desplazan desde una posición en medio de estos dos átomos hasta una posición situada sobre el átomo X, más electronegativo. Esto indica que X comienza a comportarse como un ion  $\text{X}^-$ . En los exámenes del IB deberás saber emplear «flechas curvadas» con exactitud. Este sistema para indicar el movimiento de electrones resulta práctico para describir mecanismos como  $\text{S}_{\text{N}}1$  y  $\text{S}_{\text{N}}2$  (véase el Capítulo 20).

Existe un segundo aspecto del sistema para ilustrar el movimiento de electrones que se puede aplicar al otro mecanismo de reacción que hemos estudiado en este capítulo, es decir, el mecanismo para la sustitución de halógenos por alcanos mediante radicales libres (véase la página 357). En este caso indicamos el movimiento de los electrones (independientes) mediante el uso de «semiflechas». En los diagramas siguientes se representa el movimiento de los electrones en las dos etapas de propagación asociadas a la cloración del metano empleando estas «semiflechas»:



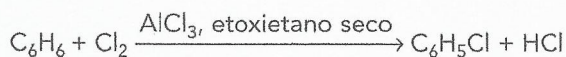
## ■ Reacciones de sustitución electrófila del benceno

Ya hemos estudiado anteriormente que el benceno no experimenta fácilmente reacciones de adición. Su estructura es rica en electrones y en consecuencia es más probable que participe en reacciones en las que aparecen **electrófilos**. Los electrófilos son especies reactivas que son en sí mismas deficitarias en electrones: están cargadas positivamente o tienen una carga parcial positiva. Estas especies, por tanto, son atraídas por la estructura rica en electrones del benceno, con la nube de electrones deslocalizados  $\pi$  por encima y por debajo del anillo. El resultado global de estas reacciones con el benceno es la sustitución y se denominan reacciones de **sustitución electrófila**.

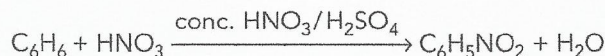
La cloración y la nitración del benceno son dos de estas reacciones de sustitución (que estudiaremos más detalladamente en el Capítulo 20). La cloración se lleva a cabo en un entorno anhidro (en etoxietano seco) y para catalizar la reacción se emplea un transportador de halógenos, que suele ser una base de Lewis, a menudo cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ). Un átomo de cloro reemplaza a



un átomo de hidrógeno del anillo para formar clorobenceno, mientras que el otro producto es cloruro de hidrógeno:



El nitrobenzono se forma a partir del reflujo del benceno con una mezcla nitrante de ácidos nítrico(V) concentrado y sulfúrico. La especie que ataca al anillo de benceno es el electrófilo,  $\text{NO}_2^+$  (ion nitronio).



## ■ Selección de preguntas de examen

### Prueba 1 preguntas del IB y preguntas estilo IB

- 1 ¿Cuál de las afirmaciones siguientes sobre una serie homóloga es correcta?

**A** Los miembros de la serie difieren en un  $\text{CH}_3$ .  
**B** Los miembros de la serie tienen las mismas propiedades físicas.  
**C** Los miembros de la serie tienen la misma fórmula empírica.  
**D** Los miembros de la serie tienen propiedades químicas similares.

*Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2012, P26*

- 2 ¿Cuál de estos compuestos **no** es un isómero del hexano?

**A**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   
**B**  $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   
**C**  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$   
**D**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

*Prueba 1 Nivel medio, noviembre 2012, P27*

- 3 ¿Cuáles de los siguientes grupos de compuestos son miembros consecutivos de la misma serie homóloga?

**A**  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$   
**B**  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$   
**C**  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
**D**  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$

- 4 ¿Cuál de las moléculas siguientes puede formar un polímero de adición?

**A**  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$       **C**  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$   
**B**  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$       **D**  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$

- 5 ¿Cuántos isómeros estructurales son posibles con la fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ?

**A** 4    **B** 6    **C** 5    **D** 7

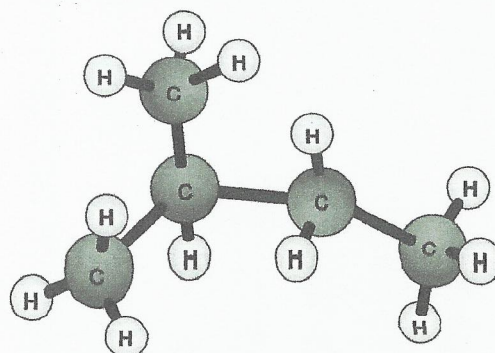
- 6 ¿Cuál de estos compuestos es miembro de la serie homóloga de los aldehídos?

**A**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$       **C**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
**B**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$       **D**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

- 7 ¿Qué compuesto es miembro de la misma serie homóloga que el 1-cloropropano?

**A** 1-cloropropeno  
**B** 1,2-dicloropropano  
**C** 1-bromopropano  
**D** 1-clorobutano

- 8 El diagrama siguiente es una representación tridimensional de una molécula orgánica.





¿Cuál de estas afirmaciones es correcta?

- A El nombre correcto de la molécula según la IUPAC es 2-metilpentano.
- B Todos los ángulos de enlace son de 90° aproximadamente.
- C Uno de los isómeros de esta molécula es el pentano.
- D El punto de ebullición de este compuesto sería mayor que el del pentano.

Prueba 1 Nivel medio, ejemplo 2009, P26

9 ¿Cuál de los métodos siguientes es el mejor para distinguir entre un alcano y un alqueno?

- A prueba con un papel indicador universal
- B quema de gases en exceso de oxígeno
- C prueba de su solubilidad en agua
- D adición de agua de bromo

10 ¿Cuál es la comparación entre los ángulos de enlace y las longitudes de enlace del etano y del eteno?

	el ángulo del enlace H-C-H del etano es	la longitud del enlace C-C del etano es
A	mayor	mayor
B	menor	mayor
C	menor	menor
D	mayor	menor

11 La oxidación del propan-2-ol,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , mediante el dicromato(VI) de sodio lleva a la formación de:

- A propanona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )
- B propan-1-ol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )
- C propanal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ )
- D ácido propanoico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ )

12 ¿Cuál de las siguientes descripciones se puede aplicar correctamente a la serie homóloga de los alcanos?

- I Los miembros de la serie tienen la fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .
- II Los miembros de la serie tienen propiedades químicas similares.
- III Los miembros de la serie son isómeros entre sí.

- A solo I
- B solo II
- C solo I y II
- D solo I y III

## Prueba 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

1 El porcentaje de composición de masa de un alcano es de un 84,5% de carbono y un 15,5% de hidrógeno.

- a Calcula la fórmula empírica del alcano. [2]
- b Se ha determinado el valor de la masa molecular de un alcano mediante un espectrómetro de masas y el resultado es 142. ¿Cuál es su fórmula molecular? [2]
- c i El hidrocarburo se puede emplear como combustible. Escribe la ecuación ajustada para la combustión completa de este alcano en oxígeno. [2]
- ii Escribe la ecuación ajustada para la combustión incompleta de este alcano con un suministro limitado de oxígeno. [2]

d Cuando un hidrocarburo se desintegra, se rompe en moléculas más pequeñas. Completa las siguientes reacciones de desintegración:

- i  $\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{_____}$  [1]
- ii  $\text{C}_{13}\text{H}_{28} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8 + \text{_____}$  [1]

2 a Se analiza un compuesto orgánico **A** que contiene únicamente los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno.

i Se ha determinado que los porcentajes de masa de **A** son de un 54,5% de C y un 9,1 % de H, siendo el porcentaje restante oxígeno. Determina la fórmula empírica del compuesto. [3]

ii La masa molecular de **A** es 88. ¿Cuál es la fórmula molecular de **A**? [2]

b Un compuesto orgánico **X** contiene unos porcentajes de masa del 40,00% de carbono, 6,72% de hidrógeno y 53,28% de oxígeno.

i Determina la fórmula empírica del compuesto **X**. [2]

ii La masa molecular del compuesto **X** es 60,0. Deduce su fórmula molecular. [2]

3 a Da las fórmulas estructurales de los isómeros de fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  y nómbralos. [4]

b Varios compuestos tienen la fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ . Tres de ellos, **A**, **B** y **C**, tienen las propiedades siguientes:

**A** es soluble en agua y es ácido.

**B** y **C** son neutros y no reaccionan ni con el bromo ni con ácidos orgánicos.

Da una fórmula estructural para cada uno de estos compuestos y nómbralos. [6]

c i Explica la solubilidad y la acidez de **A** en agua. [2]

ii Escribe una ecuación para la reacción de **A** con una disolución de hidróxido de sodio. [1]

iii Explica por qué **B** y **C** no reaccionan con el bromo. [1]

d Di cuál de los compuestos **A**, **B** o **C** tiene el punto de ebullición más elevado y explica por qué. [2]

e i Nombra la clase de compuestos a la que pertenecen **B** y **C** y di uno de los usos de esta clase de compuestos. [2]

ii Nombra las dos clases de compuestos utilizadas para formar **B** o **C** y di cuál es el otro producto formado en esta reacción. [3]

f Sugiere la fórmula estructural de un isómero del  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  que reacciona fácilmente con el bromo. Nombra este tipo de reacción y describe una observación que se puede realizar durante dicha reacción. [3]



- 4 a i Enumera **tres** características de una serie homóloga. [3]
- ii Dibuja los **cuatro** isómeros estructurales distintos con la fórmula  $C_4H_9OH$  que son alcoholes. [4]
- b i El ácido etanoico reacciona con el etanol en presencia de ácido sulfúrico concentrado y calor. Identifica el tipo de reacción que tiene lugar. Escribe una ecuación para la reacción, nombra el producto orgánico formado y dibuja su estructura. [4]
- ii Di y explica el papel que desempeña el ácido sulfúrico en esta reacción. [2]
- iii Indica **uno** de los principales usos comerciales del producto orgánico obtenido en este tipo de reacción. [1]
- c Seguidamente se indican dos compuestos.  
I  $HCOOCH_2CH_3$  y II  $HCOOCHCH_3$
- i Di y explica cuál de estos dos compuestos puede reaccionar fácilmente con el bromo. [2]
- ii El compuesto II puede formar polímeros. Di el tipo de polimerización en la que puede tomar parte el compuesto II y dibuja la estructura de la unidad que se repite en el polímero. [2]
- 5 a Nombra los alcoholes siguientes:
- i  $CH_3CH(OH)CH_3$
- ii  $CH_3CH_2CH_2OH$
- iii  $CH_3CH_2C(OH)(CH_3)CH_3$
- iv  $CH_2(OH)CH_2(OH)$  [4]
- b Di si cada uno de los cuatro alcoholes del apartado a es primario, secundario o terciario. [4]
- c Si los alcoholes de a se oxidan empleando dicromato(VI) de sodio acidificado bajo reflujo, da el nombre y la fórmula estructural condensada del producto orgánico. [7]
- 6 La industria farmacéutica global es una de las principales industrias basadas en la química del mundo actual. Requiere elevados niveles de inversión en investigación y desarrollo, pero genera a su vez un enorme retorno en productos eficaces que se utilizan tanto en medicina como en veterinaria.
- a La «buta» es un analgésico que se usa para los caballos, pero recientemente ha sido motivo de preocupa-

ción porque puede haber entrado en la cadena alimentaria humana a través de carne de caballo etiquetada como carne de vacuno. Las pruebas analíticas han demostrado que los niveles eran mínimos y no constituían una amenaza para la salud (se sospecha que este fármaco provoca cáncer).

- i El análisis elemental de una muestra de «buta» llevado a cabo en un laboratorio de seguridad alimentaria ha dado la siguiente composición en porcentajes de masa:

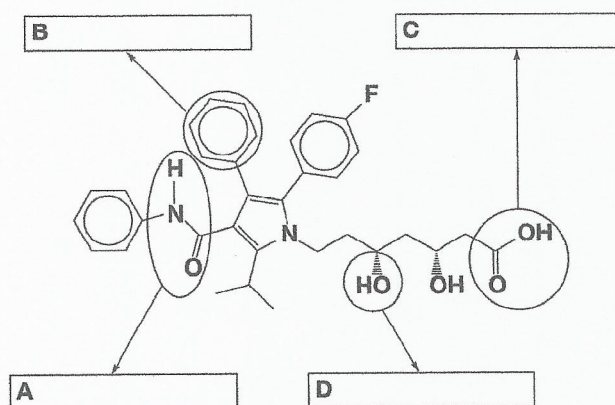
carbono, 73,99%; hidrógeno, 6,55% nitrógeno, 9,09%; oxígeno, el porcentaje restante

Calcula la fórmula empírica de la «buta», indicando los cálculos realizados. [3]

- ii La masa molar,  $M$ , de la «buta» es  $308,37 \text{ g mol}^{-1}$ . Calcula la fórmula molecular. [1]

- iii Deduce el índice de déficit de hidrógeno (IDH) o grado de insaturación de la «buta». [1]

- b La atorvastatina es un fármaco que ha despertado recientemente la atención de los medios de comunicación. Se emplea para reducir el nivel de colesterol en el torrente sanguíneo y su estructura es la que se representa a continuación.



Identifica los **cuatro** grupos funcionales A, B, C y D formados en la atorvastatina. [2]



## IDEAS FUNDAMENTALES

- Toda medida tiene un límite de precisión y exactitud que debemos tener en cuenta a la hora de evaluar resultados experimentales.
- Las gráficas son representaciones visuales de las tendencias que siguen los datos.
- Las técnicas analíticas se pueden emplear para determinar la estructura de un compuesto, analizar la composición de una sustancia o determinar la pureza de un compuesto. Las técnicas espectroscópicas se utilizan en la identificación estructural de los compuestos orgánicos e inorgánicos.

## 11.1 Incertidumbre y error asociados a la medida y a los resultados

*Toda medida tiene un límite de precisión y exactitud que debemos tener en cuenta a la hora de evaluar resultados experimentales*

## ■ Datos cualitativos: observaciones

Los datos cualitativos proceden de las descripciones de las observaciones realizadas antes, durante y después de una reacción química y pueden incluir las diferencias de color, la solubilidad, la naturaleza física o la cantidad de sustancias químicas. Otras observaciones frecuentes pueden estar relacionadas con la producción de gas, la formación de un precipitado y el desprendimiento o la absorción de calor y se pueden registrar con una cámara digital o un aparato de video (Figura 11.1).

Las observaciones de variables cualitativas como el color se deben registrar empleando un lenguaje simple, como por ejemplo «verde» o «naranja». Cuando se requiere una discriminación fina se deben emplear términos como «pálido» u «oscuro» y comparaciones del estilo de «naranja más oscuro que a los 3 minutos» o «verde más pálido que con  $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ , pero más oscuro que con  $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$ ». Este tipo de datos proporciona información sobre los cambios que han tenido lugar en las coloraciones de las especies coloreadas.

Los datos cualitativos se definen como los datos observados con mayor o menor ayuda de los sentidos (el color, un cambio de estado, etc.) o las estimaciones sin procesar (más caliente, más frío, rosa, sólido de color negro finamente pulverizado, etc.), mientras que los datos cuantitativos implican observaciones numéricas (es decir, medidas reales). Ambos tipos de datos son importantes y necesarios para describir e interpretar las reacciones químicas.

Debemos destacar que las disoluciones se pueden describir como incoloras: no hay disoluciones blancas o negras. Una disolución puede parecer blanca o negra debido a la presencia de un precipitado o de una suspensión. En algunas situaciones puede haber dos capas: una disolución acuosa y una capa orgánica inmiscible, que se deben describir en orden; por ejemplo: «la capa orgánica incolora flota sobre el agua».

El análisis cualitativo comporta la identificación o la clasificación de sustancias en función de sus propiedades químicas o físicas. Entre los ejemplos se encuentran las pruebas de coloración de la llama (Capítulo 2) para identificar iones metálicos, y las reacciones de precipitación para identificar cationes o aniones, como los haluros (Capítulo 3). Los puntos de fusión y de ebullición de las sustancias se emplean habitualmente para identificar sustancias orgánicas y detectar la presencia de impurezas.

## ■ Química cuantitativa: incertidumbre y error en la medida

La química cuantitativa comporta la medida de propiedades físicas, por ejemplo la masa, el volumen, la temperatura, el voltaje, el pH, la densidad y la capacidad de absorción. El resultado de una medida implica comparar la propiedad de una sustancia con un **patrón** conocido.

La química práctica correspondiente al programa de química IB incluye el registro de muchos tipos de medidas. Recuerda que cuando registras el resultado de una medida *siempre* existe un error experimental o incertidumbre aleatoria asociado al valor. Ninguna medida experimental puede ser exacta.



■ **Figura 11.1**  
Fotografía de la  
reacción BZ oscilante  
(un buen tema para la  
Monografía)



## Unidades del SI

Las siglas SI corresponden al Sistema Internacional de Unidades (del francés *Système international d'unités*).

En la Tabla 11.1 se muestran las unidades fundamentales del SI relevantes para la mayoría de medidas y cálculos que se llevan a cabo en el programa de química IB.

■ **Tabla 11.1**  
Algunas unidades  
fundamentales del SI

Medida	Unidad	Símbolo
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Tiempo	segundo	s
Cantidad	mol	mol
Corriente eléctrica	amperio	A
Temperatura	kelvin	K

A la hora de utilizar los símbolos debes tener en cuenta los puntos siguientes:

- No se añade una s para indicar una forma plural, por ejemplo, es 5 kg, no 5 kgs.
- Después de un símbolo no se pone un punto, excepto al final de una frase.
- Los símbolos de las unidades que reciben su nombre en honor de una persona se escriben con la primera letra en mayúscula, por ejemplo, Pa por Pascal.
- El nombre completo de la unidad se escribe en minúscula, por ejemplo, 5 newtons.

## Unidades derivadas

En la Tabla 11.2 se muestran varias importantes unidades derivadas del SI que se emplean en el programa de química IB.

■ **Tabla 11.2**  
Algunas unidades  
derivadas del SI  
utilizadas en química

Medida	Unidad	Símbolo
Frecuencia	hercio (recíproco del segundo)	Hz ( $s^{-1}$ )
Presión	pascal (newton por metro cuadrado)	Pa ( $N m^{-2}$ )
Energía o entalpía	julio	J
Carga eléctrica	culombio	C
Diferencia de potencial	voltio	V
Capacidad calorífica específica	julio por kilogramo por kelvin	$J kg^{-1} K^{-1}$
Capacidad calorífica	julio por kelvin	$J K^{-1}$
Entropía	julio por kelvin	$J K^{-1}$
Variación de entalpía o variación de energía libre de Gibbs	julio por mol	$J mol^{-1}$
Densidad	kilogramo por metro cúbico	$kg m^{-3}$

## Múltiplos de las unidades

Los tamaños de las unidades no siempre son las más adecuadas para determinadas medidas y a menudo se emplean múltiplos decimales de estas unidades (Tabla 11.3).

## Coherencia

Las unidades fundamentales y derivadas del SI forman un sistema de unidades coherente, es decir, todas las unidades para las magnitudes físicas derivadas se obtienen de las unidades fundamentales por multiplicación o división, sin la introducción de factores numéricos. Esto simplifica muchos los cálculos.

Múltiplo	Prefijo
$10^{-12}$	pico (p)
$10^{-9}$	nano (n)
$10^{-6}$	micro ( $\mu$ )
$10^{-3}$	mili (m)
$10^{-1}$	deci (d)
$10^3$	kilo (k)
$10^6$	mega (M)

■ **Tabla 11.3** Prefijos empleados en los múltiplos comunes de unidades



1 Expresa en unidades fundamentales del SI:

- a  $l = 25 \text{ nm}$
- b  $t = 4 \text{ min } 5 \text{ s}$
- c  $m = 8 \text{ mg}$
- d  $T = 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- e  $V = 6 \text{ cm}^3$
- f  $p = 4 \text{ MPa}$
- g  $\nu = 14 \text{ MHz}$
- h  $\lambda = 295 \text{ }\mu\text{m}$

Por ejemplo, el siguiente cálculo relacionado con la ecuación de los gases ideales ilustra el hecho de que el empleo de valores numéricos del volumen, la cantidad, la constante de los gases y la temperatura absoluta expresados en unidades coherentes del SI da lugar a su vez a un valor de la presión expresado en unidades coherentes del SI, los pascuales.

Si  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $V = 6,34 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  y  $n = 0,250$ , entonces

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,250 \text{ mol} \times 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{6,34 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 9,83 \times 10^4 \text{ Pa}$$

## ■ Incertidumbres aleatorias y errores sistemáticos

Los errores o incertidumbres pueden estar causados por:

- imperfecciones en el aparato empleado para registrar la medida
- imperfecciones en el método o procedimiento experimental
- juicios realizados por la persona que maneja el aparato de medida.

Existen dos tipos de errores: las **incertidumbres aleatorias** y los **errores sistemáticos**.

### Incertidumbres aleatorias

Una incertidumbre aleatoria puede hacer que el valor medido sea mayor o menor que el valor verdadero, en función de la suerte únicamente y con la misma probabilidad. La lectura de la escala de cualquier instrumento (balanza, tubo graduado, termómetro, pipeta) produce errores aleatorios. Los instrumentos digitales, como las balanzas electrónicas y los medidores de pH también dan lugar a incertidumbres aleatorias. En otras palabras, podemos pesar un frasco de pesada en una balanza y obtener un resultado ligeramente distinto cada vez como consecuencia de los errores aleatorios.

Las incertidumbres aleatorias *no se pueden* evitar, ya que forman parte del propio proceso de medida. Las incertidumbres son medidas de los errores aleatorios, que son el resultado de realizar medidas en aparatos imperfectos que solo pueden tener un determinado grado de precisión. Estos errores son predecibles y su grado se puede calcular; además, se pueden reducir repitiendo y *promediando* el experimento.

Los ejemplos generales en los que tienen lugar incertidumbres aleatorias son:

- la lectura de una escala (Figura 11.2)
- el registro de una lectura digital
- la toma de una lectura que varía con el tiempo.

Las incertidumbres aleatorias se conocen también como errores aleatorios. No obstante, el término «error» tiene el significado cotidiano de equivocación y las incertidumbres aleatorias no son debidas a equivocaciones y no se pueden evitar.



■ **Figura 11.2**  
Voltímetro de escala dual  
en el que se muestran  
dos escalas analógicas



## Distinción entre errores aleatorios y errores sistemáticos

### Errores aleatorios

Las magnitudes de las incertidumbres asociadas a una serie de medidas repetidas nunca son iguales. Algunas medidas pueden ser mayores que el valor real y otras pueden ser menores. Estas incertidumbres asociadas a las medidas son de naturaleza aleatoria y no es posible predecir cuál será su magnitud, ni si el valor resultado de la medida será mayor o menor que el valor verdadero en cada caso. Por este motivo se conocen como incertidumbres aleatorias.

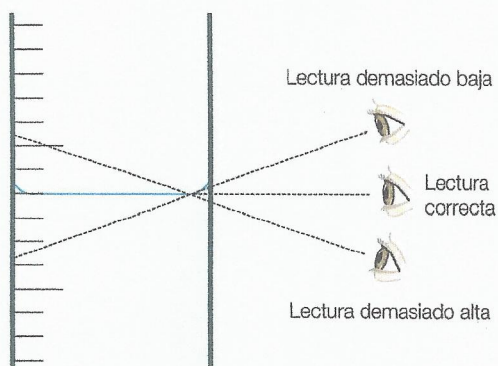
Lo que sí sabemos es que el resultado de la medida estará situado dentro de un intervalo de valores cercano al valor verdadero, denominado intervalo de incertidumbre. Los siguientes ejemplos ilustran el modo en que se registran algunas medidas acompañadas de su intervalo de incertidumbre:

- masa de magnesio =  $(2,457 \pm 0,002) \text{ g}$
- volumen de  $\text{KMnO}_4$  valorante =  $(22,40 \pm 0,10) \text{ cm}^3$
- temperatura de  $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{ac}) = (25,10 \pm 0,02) \text{ }^{\circ}\text{C}$

Las incertidumbres aleatorias se registran mediante un signo « $\pm$ » (más o menos) después del resultado de la medida. Los valores que le siguen indican el intervalo en el que se encuentra



comprendida la medida. Como los pares formados por una medida y su incertidumbre tienen las mismas unidades, se emplea paréntesis y la unidad se coloca después de este.



■ Figura 11.3 Error de paralaje en un tubo graduado

## Errores sistemáticos

Los errores sistemáticos tienen su origen en un problema dentro del montaje experimental o del aparato de medida y generalmente son muy difíciles de detectar. Pueden provenir de una calibración inexacta de un instrumento o de un fallo, ya sea en el equipamiento o en el procedimiento. En ocasiones un error sistemático también puede tener su origen en una operación errónea o en un tiempo de reacción humano erróneo.

Cualquier elemento de cristalería graduada (p.ej. buretas y pipetas) empleado para medidas cualitativas es una fuente potencial de error sistemático. Por ejemplo, la graduación de una bureta puede estar mal etiquetada o la bureta puede contener un pequeño fragmento de cristal sin fundir que ha producido una abolladura interna. Durante el proceso de calibración, este defecto provocará un error sistemático en el

volumen suministrado, que será menor que el indicado. Análogamente, la lectura sistemática de un tubo graduado desde una posición del ojo demasiado elevada o demasiado baja introduce otro error sistemático (error de paralaje) (Figura 11.3).

Cuando se utiliza un equipamiento más sofisticado, por ejemplo aparatos de medida electrónicos, los errores sistemáticos pueden aparecer como resultado de un nivel bajo de batería, un mal contacto eléctrico en el interior del dispositivo, sensibilidad a la temperatura y a la humedad, e incluso defectos mecánicos en el caso de movimiento del aparato de medida.

2 Deduce si cada uno de estos resultados de operación da lugar a un error aleatorio o a un error sistemático.

- Utilizar una pipeta calibrada a 20 °C para medir volúmenes de soluciones calentadas a 85 °C.
- Utilizar un tubo graduado de 50 cm<sup>3</sup> para medir una disolución de 50,00 cm<sup>3</sup>.
- Utilizar 25 gotas de indicador de fenolftaleína para la valoración entre una disolución de amoníaco y ácido sulfúrico.
- Los valores registrados en la medida del punto de fusión del hielo empleando la misma sonda de temperatura en tres medidas separadas son 270,50 K, 279,20 K y 270,10 K.
- Se pesa un frasco de pesada que contiene una sustancia química en una balanza tres veces y las lecturas siempre están 0,05 g por encima del valor real.
- Una cinta métrica que se emplea para medir la circunferencia de un calorímetro de cobre de gran tamaño se ha estirado permanentemente después de años de uso.



## Maneras de reducir la incertidumbre en un experimento

Los errores aleatorios son errores «de doble cara» porque, en ausencia de otros tipos de errores, las medidas repetidas dan lugar a resultados que fluctúan por encima y por debajo del valor verdadero o aceptado. Las medidas sujetas a errores aleatorios difieren entre sí como consecuencia de variaciones aleatorias e impredecibles en el proceso de medida. La precisión de las medidas sujetas a errores aleatorios se puede mejorar repitiéndolas y promediando de forma sistemática los resultados. Los errores aleatorios se pueden detectar fácilmente y se pueden reducir repitiendo las medidas o perfeccionando el método o la técnica de medida. Las fuentes habituales de errores aleatorios son los problemas a la hora de estimar una cantidad que se encuentra entre las marcas de graduación de un instrumento y la imposibilidad de leer un instrumento porque la lectura fluctúa durante la medida.

3 En una valoración ácido-base se han obtenido las siguientes lecturas de una bureta:

	1	2	3	4	5
Lectura final de la bureta/cm <sup>3</sup>	24,25	46,85	25,25	28,30	24,35
Lectura inicial de la bureta/cm <sup>3</sup>	0,00	22,25	0,55	25,00	0,10
Volumen de disolución de carbonato de sodio empleado/cm <sup>3</sup>	24,25	24,60	24,70	23,30	24,25

Explica cómo se puede reducir el error aleatorio en la valoración haciendo referencia al conjunto de datos que se muestran en la tabla. Averigua cómo se puede utilizar una prueba de Dixon (prueba Q) para identificar estadísticamente los datos atípicos (ten en cuenta que esto último no forma parte de los requisitos del programa IB).



## Diseño y análisis de ensayos farmacológicos

En la recogida de datos clínicos de pacientes hay muchas fuentes de error, tanto aleatorio como sistemático.

La amplia variación existente en la población humana lleva a una importante variación aleatoria en los ensayos clínicos, que se puede reducir tomando una muestra con un gran número de pacientes y aplicando diversas pruebas estadísticas a los datos.

Existen muchas fuentes potenciales de sesgo o error sistemático en los ensayos farmacológicos. Por ejemplo, el sesgo en la selección hace referencia a la selección de una muestra que no es representativa de la población a causa del método elegido para seleccionar la muestra. Un sesgo en la selección del grupo de estudio puede reducir la validez de los resultados.

Imagina que un investigador decide seleccionar solo trabajadores hospitalarios para llevar a cabo un estudio para evaluar un fármaco destinado al tratamiento del asma. No es probable que esta muestra sea representativa de la población general. Los trabajadores hospitalarios pueden estar más concienciados sobre los temas que afectan a la salud y ser más constantes a la hora de tomar una medicación que el resto de la población. También pueden ser más eficaces a la hora de gestionar su entorno para prevenir ataques.

Un posible enfoque es probar también el fármaco contra el asma en un grupo de control que se ha seleccionado de forma aleatoria. Los controles aleatorios aumentan la validez del estudio.

Existen tres tipos principales de ensayos clínicos: simple ciego, doble ciego (el más frecuente) y abierto. En los ensayos ciego y doble ciego se le administra el nuevo fármaco a un grupo de voluntarios llamado grupo de prueba, mientras que a otro grupo, el grupo de control, se le administra el fármaco ya existente para esa enfermedad. Si no hay tratamiento disponible, al grupo de control se le administra un falso fármaco inocuo para el organismo, denominado placebo. Los investigadores estudian las diferencias entre el grupo de prueba y el grupo de control.

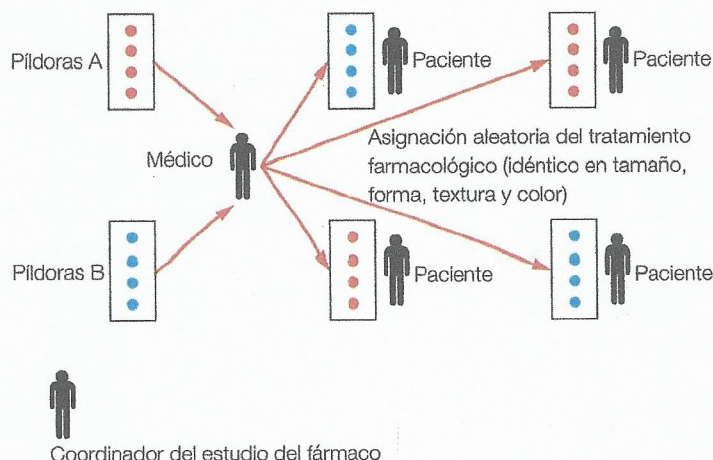
### Ensayo simple ciego

En un ensayo simple ciego, los voluntarios no saben en qué grupo se encuentran, pero los investigadores sí. El problema es que los investigadores pueden establecer diferencias entre los voluntarios sin darse cuenta (lo que se denomina sesgo del observador) y como consecuencia los resultados pueden ser poco fiables.

### Ensayo doble ciego

En un ensayo doble ciego (Figura 11.4) ni los propios voluntarios ni los investigadores o los médicos saben en qué grupo se encuentra cada voluntario hasta que finaliza el ensayo. De este modo se elimina la posibilidad de sesgo y los resultados son más fiables.

■ Figura 11.4  
Ensayo doble ciego



### Ensayo abierto

En un ensayo abierto tanto el paciente como el médico conocen el tratamiento. Este tipo de ensayo se lleva a cabo cuando no existe otro tratamiento alternativo y los pacientes están tan enfermos que los médicos creen que no se van a recuperar de su enfermedad. Este tipo de ensayo se suele realizar con pacientes enfermos de cáncer o con VIH.

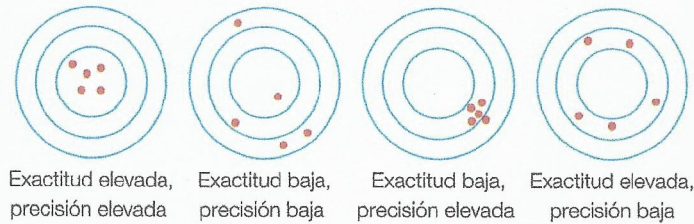


## Naturaleza de la ciencia

## Evaluación de la calidad de las medidas

La evaluación de la calidad de las medidas constituye una etapa clave a la hora de establecer conclusiones científicas. Los científicos emplean un vocabulario especial que les ayuda a pensar claramente sobre sus datos. Los términos clave que describen la calidad de las medidas son la exactitud y la precisión. La exactitud describe lo cerca que se encuentran los resultados de la medida del valor real de una magnitud física. La precisión nos da idea de la cercanía o la concordancia entre los resultados de las medidas repetidas del mismo objeto u objetos similares bajo unas condiciones específicas. En la Figura 11.5 podemos ver la diferencia entre exactitud y precisión.

■ Figura 11.5  
Exactitud versus  
precisión



### Expresión de la incertidumbre aleatoria en forma de intervalo de incertidumbre

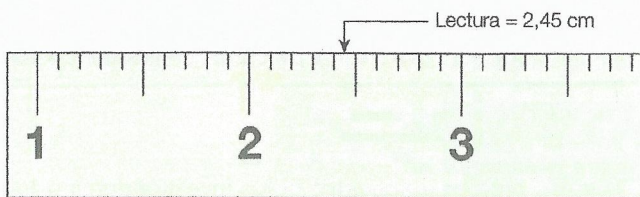
Las incertidumbres aleatorias de las magnitudes medidas se expresan en forma de intervalo de incertidumbre. Por ejemplo, una longitud se puede expresar como  $(5,2 \pm 0,5)$  cm, lo que significa que la longitud real se encuentra entre 4,7 y 5,7 cm. El último dígito de la medida es en realidad una estimación. En general, las incertidumbres aleatorias se expresan con una única cifra significativa. No obstante, el error aleatorio o incertidumbre no debería tener más cifras decimales que el valor absoluto y viceversa.

Una lectura es la determinación individual de un valor en un punto sobre una escala de medida. *Generalmente*, una lectura se puede estimar hasta la mitad de la división más pequeña (**apreciación**) sobre una escala de medida. En el caso de la regla de la Figura 11.6, la mitad de la división más pequeña (apreciación) sería 0,5 mm o 0,05 cm. Por tanto, el valor de la lectura es 2,45 cm. El intervalo máximo dentro del que se encontrará la lectura es entre 24,0 mm y 25,0 mm o 2,40 cm y 2,5 cm.

La **apreciación** es la menor división marcada sobre la escala del aparato. Por ejemplo, una bureta de 50 cm<sup>3</sup> tendrá una apreciación de 0,1 cm<sup>3</sup> y una balanza química electrónica que da hasta tres cifras decimales de un gramo (p.ej. 1 g se lee como 1,000 g) tendrá una apreciación de 0,001 g, es decir, 1 mg. Así, las incertidumbres aleatorias de esta bureta y de esta balanza se pueden expresar respectivamente como  $\pm 0,05$  cm<sup>3</sup> y  $\pm 0,001$  g.

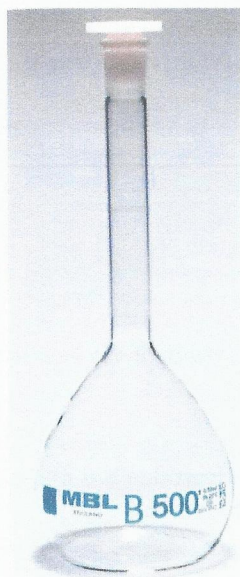
Por regla general no está justificado especificar el error aleatorio o incertidumbre hasta más de dos cifras significativas y, a menudo, basta con una. El error aleatorio o incertidumbre no puede tener más cifras decimales que el valor absoluto y viceversa. No es correcto escribir  $x = (56,7 \pm 0,914606)$  cm o  $x = (56,74057 \pm 0,9)$  cm. En lugar de ello, debemos escribir  $x = (56,7 \pm 0,9)$  cm. No podemos aumentar ni la exactitud ni la precisión ampliando el número de dígitos en nuestro valor medio más allá del número de cifras decimales ocupadas por el error.

Los errores aleatorios absolutos se pueden emplear para decidir si nuestros errores experimentales están en concordancia o se encuentran dentro del error o la incertidumbre experimentales. Por ejemplo, los dos resultados  $9,5 \pm 0,2$  cm y  $10,3 \pm 0,2$  cm no se solapan, por tanto, si tenemos en cuenta la incertidumbre experimental, las dos medidas no concuerdan. Sin embargo, los resultados  $9,7 \pm 0,3$  y  $10,3 \pm 0,3$  concuerdan cuando se tiene en cuenta el error o la incertidumbre experimentales, ya que en este caso los intervalos de error o incertidumbre sí se solapan.



■ Figura 11.6 Una lectura individual obtenida con una regla





■ **Figura 11.7**  
Un matraz aforado de 500 cm<sup>3</sup> fabricado con cristal de clase B

- 4 Indica la incertidumbre aleatoria absoluta asociada a las medidas siguientes:
- a 50,04 g (en una balanza electrónica)
  - b 5,000 s (en un cronómetro controlado por ordenador sin que haya tiempo de reacción humana)
  - c Un velocímetro que marca 60 millas por hora (aproximadamente 96,6 kilómetros por hora (con una incertidumbre del  $\pm 5\%$ ))
  - d 30,1 mm (con una lectura hasta la décima de milímetro)
  - e Un valor de la absorbancia (sin unidades) que se lee en una escala con dos cifras decimales

## Exactitud de la cristalería graduada

Se suele considerar que la incertidumbre equivale a la mitad hacia cada lado de una división de la menor unidad de la escala. Sin embargo, la exactitud de una medida también depende de la calidad del cristal empleado, por ejemplo si se trata de cristal de clase A o de clase B. Los recipientes volumétricos de cristal de clase B suele tener errores o incertidumbres aleatorias (expresadas en  $\pm$  ml) mayores (a menudo el doble) que las correspondientes a los recipientes volumétricos de cristal de clase A. Por ejemplo, los matraces aforados de 100 cm<sup>3</sup> de clase A y clase B tienen, respectivamente, unas incertidumbres asociadas de  $\pm 0,08$  ml y  $\pm 0,20$  ml (Figura 11.7).

## ■ Incertidumbre en los resultados calculados

### Incertidumbre absoluta y porcentaje de incertidumbre

En los estudios que realices en el IB de química debes indicar las incertidumbres estimadas para todas las medidas. Estas incertidumbres se pueden estimar de distintas maneras:

- a partir de la menor división de la escala
- a partir de la última cifra significativa cuando se trate de una medida digital
- a partir de los datos proporcionados por el fabricante.

La magnitud de la incertidumbre asociada a una lectura se expresa generalmente con las mismas unidades que esta y se denomina incertidumbre absoluta, por ejemplo  $25,4 \pm 0,1$  s. (El símbolo matemático para la incertidumbre absoluta es  $\delta x$ , donde  $x$  representa la medida; en el ejemplo,  $x = 25,4$  y  $\delta x = 0,1$ ).

La incertidumbre absoluta se acostumbra a convertir en **porcentaje de incertidumbre**. En el ejemplo anterior sería  $25,4 \pm 0,4\%$  (porque  $\frac{0,1\text{s}}{25,4\text{s}} \times 100 = 0,4\%$ ).

(El símbolo matemático para la incertidumbre en forma de fracción es  $\delta x/x$ ).

Fíjate en que la incertidumbre es en sí misma aproximada y en general se expresa con una única cifra significativa, por tanto, el porcentaje de incertidumbre anterior se expresa como 0,4%, no como 0,39370%.

La última cifra significativa de una medida debería ocupar el mismo lugar que la incertidumbre. Por ejemplo,  $1\,261,29 \text{ mA} \pm 200 \text{ mA}$  es incorrecto, pero  $1\,300 \text{ mA} \pm 200 \text{ mA}$  es correcto. Como la incertidumbre se expresa en el lugar de las centenas, también expresamos la respuesta hasta el lugar de las centenas. Fíjate en que la incertidumbre determina el número de cifras significativas de la respuesta.

## Cálculos en los que aparecen incertidumbres

- Cuando sumamos o restamos valores con incertidumbres asociadas, sumamos las incertidumbres absolutas:

$$\text{temperatura inicial} = (34,50 \pm 0,05)^\circ\text{C}$$

$$\text{temperatura final} = (45,21 \pm 0,05)^\circ\text{C}$$

$$\text{variación de la temperatura, } \Delta T = 45,21 - 34,50 = 10,71^\circ\text{C} (\pm 0,05 + 0,05 = \pm 0,1^\circ\text{C})$$

Por tanto, la variación de la temperatura,  $\Delta T$ , se debería expresar como  $(10,7 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ .

- Cuando multiplicamos o dividimos, sumamos los porcentajes de incertidumbre:

$$\text{masa} = (9,240 \pm 0,005) \text{ g y volumen} = (14,10 \pm 0,05) \text{ cm}^3$$

Efectuamos el cálculo:

$$\text{densidad} = \frac{9,240 \text{ g}}{14,10 \text{ cm}^3} = 0,655 \text{ g cm}^{-3}$$



Convertimos las incertidumbres absolutas en porcentajes de incertidumbre:

$$\text{masa} = \frac{0,005}{9,24} \times 100 = 0,054\% \text{ y volumen} = \frac{0,05}{14,10} \times 100 = 0,35\%$$

Sumamos los porcentajes de incertidumbre:

$$0,054\% + 0,35\% = 0,40\%; \text{ densidad} = 0,655 \text{ g cm}^{-3} (\pm 0,40\%)$$

Convertimos la incertidumbre total nuevamente en incertidumbre absoluta:

$$0,655 \times \frac{0,40}{100} = 0,00262; \text{ densidad} = (0,655 \pm 0,003) \text{ g cm}^{-3}$$

- Cuando multiplicamos o dividimos por un número entero, multiplicamos o dividimos la incertidumbre por ese mismo número:

$$(4,95 \pm 0,05) \times 10 = 49,5 \pm 0,5$$

- Cuando elevamos a la  $n$ -ésima potencia, multiplicamos el porcentaje de incertidumbre por  $n$ . Cuando extraemos la raíz  $n$ -ésima, dividimos el porcentaje de incertidumbre entre  $n$ .

$$\begin{aligned} (4,3 \pm 0,5 \text{ cm})^3 &= 4,3^3 \pm \left(\frac{0,5}{4,3}\right) \times 3 \\ &= 79,5 \text{ cm}^3 (\pm 0,349\%) \\ &= (79,5 \pm 0,3) \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

- Cálculo del valor medio: las medidas repetidas pueden llevar a un valor medio para una magnitud calculada. En la respuesta final podemos poner el error propagado de los valores que componen el valor medio. Por ejemplo:

$$\begin{aligned} \text{valor medio } \Delta H_c^\circ &= [+100 \text{ kJ mol}^{-1} (\pm 10\%) + 110 \text{ kJ mol}^{-1} (\pm 10\%) + 108 \text{ kJ mol}^{-1} (\pm 10\%)] \div 3 \\ &= 106 \text{ kJ mol}^{-1} (\pm 10\%) \end{aligned}$$

Hacerlo así es más apropiado que sumar los porcentajes de error hasta generar un 30%, porque esta cifra responde a una exageración del error y es contraria al propósito de repetir las medidas y calcular el valor medio de estas.

- 5 Suma o resta las expresiones siguientes:

a  $(25,02 \pm 0,02) + (4,70 \pm 0,02)$

b  $(15,37 \pm 0,01) - (5,31 \pm 0,01)$

c  $(0,056 \pm 0,002) + (1,143 \pm 0,005)$

d  $(3,8 \pm 0,5) - (1,3 \pm 0,2)$

- 6 Determina los porcentajes de error en los casos siguientes:

a  $2,57 \pm 0,20$

b  $17,49 \pm 0,04$

c  $0,00426 \pm 0,00005$

d  $943 \pm 2$

- 7 Determina el error resultante a partir de los cálculos siguientes:

a  $(2,0 \text{ m} \pm 1,0\%)^3$

b  $\sqrt{(2,0 \text{ m} \pm 1,05)}$

c  $1,5 \times (2,0 \pm 0,2) \text{ m}$

d  $1,5 \times (2,0 \pm 1,0\%) \text{ m}$



## Propagación de las incertidumbres en datos procesados y porcentajes de incertidumbre

### Ejemplos resueltos

Durante un experimento se han realizado las pesadas siguientes.

Masa de frasco de pesada vacío y cristales de sulfato de cobre(II) hidratado =  $(6,721 \pm 0,001) \text{ g}$

Masa de frasco de pesada vacío =  $(5,221 \pm 0,001) \text{ g}$

Calcula la masa de sulfato de cobre(II) hidratado y determina el porcentaje de incertidumbre en su masa.

Masa pesada de cristales de sulfato de cobre(II) hidratado =  $(1,500 \pm 0,002) \text{ g}$

Porcentaje de incertidumbre para la masa =  $\frac{0,002}{1,500} \times 100\% = 0,1333\% = 0,14\%$  (redondeado hacia arriba)



Se disuelven  $(200,00 \pm 0,05)$  g de glucosa en  $(500,00 \pm 0,10)$  cm<sup>3</sup> de agua destilada. Determina su concentración en gramos por centímetro cúbico, g cm<sup>-3</sup>.

Cálculo en valores absolutos	Determinación del porcentaje de incertidumbre
Masa de glucosa = $(200,00 \pm 0,05)$ g [2 cifras decimales (cd) y 5 cifras significativas (cs)]	Porcentaje de incertidumbre en la lectura de la masa de glucosa = $\frac{0,05}{200,00} \times 100\% = 0,025\%$
Volumen de disolución = $(500,00 \pm 0,10)$ cm <sup>3</sup> [2 cd y 5 cs]	Porcentaje de incertidumbre en la lectura del volumen = $\frac{0,10}{500,00} \times 100\% = 0,020\%$
Concentración de la disolución de glucosa = $\frac{200,00}{500,00}$ = $0,40000$ g cm <sup>-3</sup> (5 cs)	Porcentaje de incertidumbre en la concentración de glucosa = $0,025\% + 0,020\% = 0,045\%$

$$\text{Incertidumbre absoluta de la concentración de glucosa} = 0,4000 \times 0,45\% = 0,00018 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\text{Por tanto, la concentración de glucosa} = (0,40000 \pm 0,00018) \text{ g cm}^{-3}$$

El volumen,  $V$ , de un gas ideal viene dado por la siguiente ecuación:

$$V = \frac{nRT}{p}$$

donde  $n$  es la cantidad de moles del gas,  $T$  es la temperatura absoluta en kelvins (K) y  $p$  es la presión del gas en pascales (Pa) ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ J m}^{-3}$ ).

Calcula el volumen del gas ideal con el número apropiado de cifras significativas y cifras decimales para  $n = 2,505$  moles,  $T = 298,05 \text{ K}$  y  $p = 101\,325 \text{ Pa}$  empleando los valores siguientes para  $R$ , la constante de los gases.

a  $R = 8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$     b  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

a  $V = \frac{2,505 \text{ mol} \times 8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298,05 \text{ K}}{101\,325 \text{ Pa}} = 0,061158712 = 0,061 \text{ m}^3$  (2 cs)

b  $V = \frac{2,505 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298,05 \text{ K}}{101\,325 \text{ Pa}} = 0,0116 \text{ m}^3$  (4 cs)



## Guía para la expresión de la incertidumbre en la medida

A lo largo de los años se han ido realizando diferentes aproximaciones para evaluar y expresar la incertidumbre asociada a los resultados de las medidas. La falta de acuerdo internacional sobre la expresión de la incertidumbre en las medidas llevó en 1977 al Comité Internacional de Pesos y Medidas (CIPM), la principal autoridad mundial en el campo de la ciencia de la medida (es decir, la metrología), a solicitar a la Agencia de Pesas y Medidas (BIPM, *Bureau International des Poids et Mesures*) que abordara el problema en colaboración con los diversos institutos de metrología y a proponer unas recomendaciones específicas para su solución. El resultado final del estudio de ISO/TAG 4/WG 3 es el documento de 100 páginas titulado *Guía para la expresión de la incertidumbre en la medida* (o GUM, como se suele denominar a menudo por sus siglas en inglés). Esta guía fue publicada en 1993 (corregida y reimpresa en 1995) por el ISO en nombre de siete organizaciones internacionales que contribuyeron a su desarrollo en ISO/TAG 4 y entre las cuales se encontraba la IUPAC.

### Enlace con la teoría del conocimiento

Se ha descrito a la ciencia como un esfuerzo público comunitario y autocorrector. ¿Hasta qué punto se pueden aplicar estas características a las demás áreas del conocimiento?

Uno de los aspectos más valiosos de la ciencia es la naturaleza autocorrectora de su metodología. La ciencia tiene como objetivo el conocimiento del mundo físico. Sin embargo, este conocimiento es siempre provisional y está siempre sometido a revisión e incluso a refutación basada en la obtención de nuevos datos. Contrariamente a lo que se podría pensar, este es uno de sus principales puntos fuertes. Lo que la ciencia puede hacer es una aproximación, aunque lenta y asintótica, al mundo físico que nos rodea, y esta aproximación tiene como resultado una visión cada vez más exacta de la realidad.



Esta capacidad de la ciencia de estar siempre abierta a nuevos datos y teorías, de ser capaz de someterse a revisión, e incluso contemplar un cambio de paradigma, es tal vez lo que más la diferencia de tipos de pensamiento rígido que puede estar presente en otras áreas del conocimiento, como por ejemplo la política y la religión.

La ciencia es un esfuerzo humano y como tal es propensa a cometer equivocaciones. De hecho, la historia de la ciencia está llena de errores, experimentos fallidos e incluso fraudes rotundos e invención de datos sin procesar. Sin embargo, la naturaleza autocorrectora de la ciencia moderna a través de las publicaciones y las conferencias asegura que estos procedimientos fraudulentos son descartados.

Fueron científicos los que expusieron los datos experimentales falsos con los que se presentó el caso de la fusión fría en 1989, cuando dos investigadores (Martin Fleischmann y Stanley Pons) proclamaron (erróneamente) que habían conseguido la fusión fría y la producción de calor en la electrolisis del agua pesada; y fue también la aplicación cuidadosa y persistente de la metodología científica la que identificó los errores que había en la afirmación por parte del CERN de que los neutrinos eran superlumínicos y podían viajar más rápido que la luz.

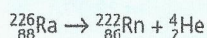
Existen varios métodos para determinar el valor de la constante de Avogadro. En el Capítulo 1 se resumieron algunos de ellos y todos deberían dar lugar a un mismo valor. El valor de la constante de Avogadro ha ido variando a lo largo de los años en función de los distintos métodos aplicados y del perfeccionamiento de cada enfoque, tal como se muestra en la Tabla 11.4. La constante de Avogadro está conectada a diversos valores físicos, entre los que se encuentra la constante de Faraday.

Los cambios en la constante de Avogadro proporcionan, obviamente, un buen ejemplo del modo en que la ciencia se autocorriga y del esfuerzo público realizado por los científicos.

Año	Fuente	Método	Valor
1901	Planck	$R/k$ , donde $R$ es la constante de los gases y $k$ es la constante de Boltzmann	$6,175 \times 10^{23}$
1924	PL du Nouy	Película de aceite	$6,004 \times 10^{23}$
1908	Einstein	Difusión de fluidos	$6,56 \times 10^{23}$
1909	Rutherford	Teoría de las partículas alfa	$6,16 \times 10^{23}$
1917	RA Millikan	Método de la gota de aceite	$6,064 \times 10^{23}$
1932	JA Bearden	Cristal (cristalografía con rayos X)	$6,019 \times 10^{23}$
2011	BIPM	Cristal (cristalografía con rayos X)	$6,02214078 \times 10^{23}$

■ **Tabla 11.4** Medida de la constante de Avogadro

- 8 Las partículas alfa emitidas en la desintegración radiactiva del radio-226 se pueden contar mediante un contador Geiger. Cada partícula alfa (núcleo de helio) gana electrones para formar gas helio. Se ha determinado que  $1,82 \times 10^{17}$  partículas alfa dan lugar a  $6,75 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$  de helio, medido en condiciones normales de temperatura y presión (CNP). Calcula un valor de la constante de Avogadro,  $L$ , utilizando el Apéndice de datos de Química IB para encontrar los datos necesarios.



## Combinación en cuadratura de errores asociados a medidas independientes

El planteamiento para la propagación del error descrito anteriormente comporta la combinación de errores individuales en forma de sumas o diferencias para obtener un error global que en realidad es demasiado pesimista (demasiado elevado). Es improbable que todos los errores o las incertidumbres individuales estén en el mismo sentido, si bien no es imposible. Existe un método alternativo para el cálculo de los errores propagados conocido como «suma en cuadratura».

$$\text{Si } X = A + B \text{ o } X = A - B, \text{ entonces } \Delta x = \sqrt{(\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}$$

La expresión es la misma tanto si las cantidades se suman como si se restan. Si hay más de dos cantidades involucradas, la expresión simplemente se amplía de forma similar:

$$\text{Si } X = A + B + C \text{ o } X = A - B - C, \text{ entonces } \Delta x = \sqrt{(\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 + (\Delta C)^2}$$

El error (o la incertidumbre) resultante es siempre mayor que cualquiera de los errores individuales, pero es igual a su suma. Si se restan dos valores muy similares, el error (o la incertidumbre) resultante puede ser grande.



**Ejemplos resueltos**

La temperatura inicial de una disolución es de  $(18,2 \pm 0,2)^\circ\text{C}$  y la temperatura final es de  $(25,4 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ . Calcula el aumento de temperatura y su error o incertidumbre asociados.

$$\Delta T = (T_2 - T_1) \pm \Delta T; \Delta T = (25,4 - 18,2) = 7,2 \pm \Delta T^\circ\text{C}$$

El error (o la incertidumbre) global viene dado por la siguiente expresión:

$$\Delta T = \sqrt{(\Delta T_1)^2 + (\Delta T_2)^2} = \sqrt{(0,2^\circ\text{C})^2 + (0,2^\circ\text{C})^2} = 0,28^\circ\text{C}$$

$$\text{Por tanto, } \Delta T = (7,2 \pm 0,3)^\circ\text{C}$$

En un experimento para medir una cantidad,  $\Delta Q$ , se han obtenido dos valores  $Q_1 = (90 \pm 2)$  y  $Q_2 = (82 \pm 2)$ .

Determina el valor de  $Q_1 - Q_2$  y su incertidumbre asociada.

$$Q_1 - Q_2 = (90 - 82) \pm \Delta Q$$

$$\Delta Q = \sqrt{(\Delta Q_1)^2 + (\Delta Q_2)^2} = \sqrt{2^2 + 2^2} = 2,8$$

$$\text{Por tanto, } Q_1 - Q_2 = 8 \pm 3$$

Si los errores o incertidumbres se deben propagar en forma de cocientes o productos:

$$\text{Si } X = AB \text{ o } X = \frac{A}{B}, \text{ entonces } \frac{\Delta X}{X} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{B}\right)^2}$$

Como hemos indicado anteriormente, cuando trabajamos con productos o con cocientes debemos emplear el porcentaje de error en forma de fracción.

**Ejemplo resuelto**

El estaño reacciona con el yodo (en un disolvente orgánico) y se obtiene yoduro de estaño, con la fórmula  $\text{SnI}_x$ . En un experimento para calcular  $x$  se ha determinado que  $(6,00 \pm 0,01)\text{g}$  de yodo han reaccionado con  $(1,40 \pm 0,01)\text{g}$  de estaño. Calcula el valor de  $x$ .

$$\text{Cantidad de átomos de yodo} = \frac{(6,00 \pm 0,01)\text{g}}{126,90\text{ g mol}^{-1}}$$

$$\text{Cantidad de átomos de estaño} = \frac{(1,40 \pm 0,01)\text{g}}{118,71\text{ g mol}^{-1}}$$

$$\text{Por tanto, } x = \frac{[(6,00 \pm 0,01)\text{g} / 126,90\text{ g mol}^{-1}]}{[(1,40 \pm 0,01)\text{g} / 118,71\text{ g mol}^{-1}]}$$

$$x = 4,01 \pm \Delta x$$

Las masas moleculares se pueden considerar constantes (aunque se han determinado experimentalmente), por tanto solo es necesario calcular los errores en la masa de estaño y de yodo.

$$\frac{\Delta x}{x} = \sqrt{\left(\frac{0,01\text{g}}{3,00\text{g}}\right)^2 + \left(\frac{0,01\text{g}}{0,70\text{g}}\right)^2} = 0,015$$

$$\text{Por tanto, } \Delta x = 0,015x = 0,06, \text{ entonces, } x = 4,01 \pm 0,06$$

**■ Errores sistemáticos**

La presencia de un error sistemático hace que el valor medido sea siempre menor o mayor que el valor verdadero, pero no ambas cosas a la vez. En otras palabras, un error sistemático provoca un **sesgo** en una medida experimental en un solo sentido, pero siempre en el mismo. Por ejemplo, toda la cristalería graduada se suele calibrar a  $20^\circ\text{C}$ . En consecuencia, cuando este equipamiento se utiliza a cualquier otra temperatura, se introduce un pequeño error sistemático. En un experimento puede aparecer más de un error sistemático y estos errores se pueden compensar entre sí, aunque cada uno de ellos altera el valor verdadero en un único sentido.

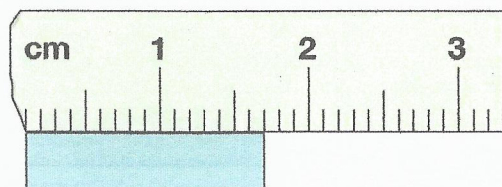
La precisión (o validez) es una medida del error sistemático. Si un experimento es preciso o válido, el error sistemático es muy pequeño. La precisión es una medida de lo bien que un experimento mide lo que está intentando medir y es difícil de evaluar a menos que tengamos una idea del valor esperado (p.ej. un valor que aparece en un libro de texto o que se puede calcular a partir



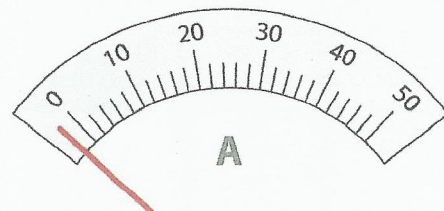
de los datos que aparecen en este). Comparemos el valor experimental obtenido con el valor que aparece publicado: si se encuentra dentro del margen de error de los errores aleatorios, lo más probable es que los errores sistemáticos sean menores que los aleatorios y si es mayor, necesitamos determinar dónde se han producido los errores sistemáticos.

Entre los ejemplos generales de errores sistemáticos se encuentran:

- una desviación en la lectura del cero de un instrumento de medida (**error de desplazamiento del cero**) (Figuras 11.8 y 11.9)
- una escala calibrada de forma incorrecta
- el tiempo de reacción de la persona que lleva a cabo el experimento.



■ **Figura 11.8** Error de desplazamiento del cero en una regla



■ **Figura 11.9** Lectura de un amperímetro con un error de desplazamiento del cero de  $-2\text{ A}$  aproximadamente

Los errores de desplazamiento del cero se pueden evitar mediante la verificación de la «lectura del cero» antes de comenzar el experimento, o bien registrando la medida con dos partes distintas del aparato y verificando la concordancia de las lecturas correspondientes (dentro del error experimental). Para corregir este tipo de error debemos restar a cada medida el valor del desplazamiento. Así, por ejemplo, si la lectura que proporciona una balanza con un error de desplazamiento del cero de  $-0,2\text{ g}$  es de  $100,0\text{ g}$ , la masa real (sin tener en cuenta la incertidumbre aleatoria) es de  $100,2\text{ g}$ .

Entre los ejemplos específicos de errores químicos sistemáticos tenemos:

- jeringas de gas con fugas
- errores de calibración en los medidores de pH y las balanzas
- utilización de equipos fuera de su rango adecuado de funcionamiento
- cambios en las influencias externas, como la temperatura y la presión, que afectan a la medida de los volúmenes de los gases
- evaporación de líquidos volátiles
- reacciones químicas lentas que dificultan la decisión correcta de cuál es el punto final
- reacciones de interferencia en las que una especie química reacciona con el valorante
- retención o pérdida de sustancias químicas
- mal aislamiento o ausencia de este en experimentos relacionados con calorímetros
- pérdida de actividad enzimática.

## ■ Ejemplos específicos de errores químicos sistemáticos y aleatorios

Consideremos una valoración simple en la que se prepara una disolución de hidróxido de sodio a partir del sólido. A continuación se valora una muestra de la disolución con ácido clorhídrico en presencia de un indicador ácido-base adecuado (Capítulo 1).

### *Errores sistemáticos*

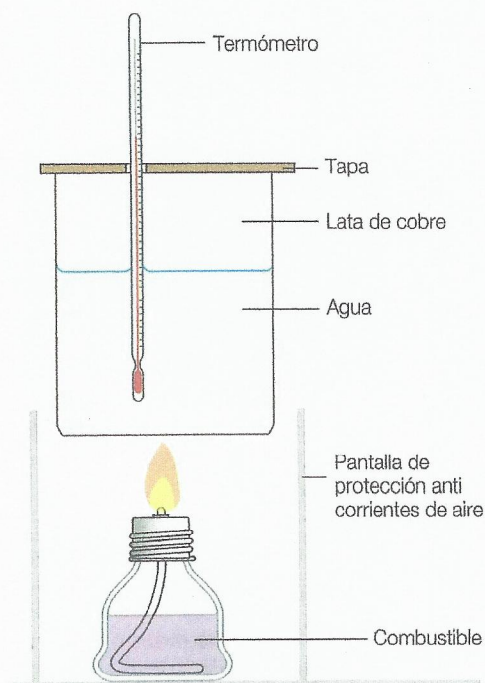
- El hidróxido de sodio no es un patrón primario y absorbe vapor de agua y dióxido de carbono de la atmósfera.
- En el frasco de pesada queda hidróxido de sodio.

### *Errores aleatorios (algunos de ellos también pueden ser sistemáticos)*

- Decisiones sobre el cambio de color del indicador.
- Decisiones sobre si la parte inferior del menisco toca con la línea de calibración en una pipeta.



- Variaciones de temperatura en la cristalería graduada y en las disoluciones.
- Incertidumbres aleatorias en la medida de la masa de hidróxido de sodio.
- Incertidumbres aleatorias en la medida del volumen de hidróxido de sodio y de ácido clorhídrico.



■ **Figura 11.10** Método aproximado para determinar la entalpía de combustión de un hidrocarburo líquido o un alcohol

Consideremos un experimento en el que se queman masas pequeñas de alcoholes (de valor conocido) con un mechero de alcohol colocado bajo una lata de cobre que actúa como calorímetro (Figura 11.10). Las masas de los alcoholes y del agua del calorímetro se determinan mediante una balanza electrónica. Se mide la temperatura del agua antes de la combustión y después de esta.

#### Errores sistemáticos

- Una gran proporción del calor liberado por el alcohol que se quema se pierde en el aire del entorno.
- Parte del calor del agua se pierde y parte se emplea para calentar el termómetro.
- Parte del alcohol y del agua se pueden evaporar.

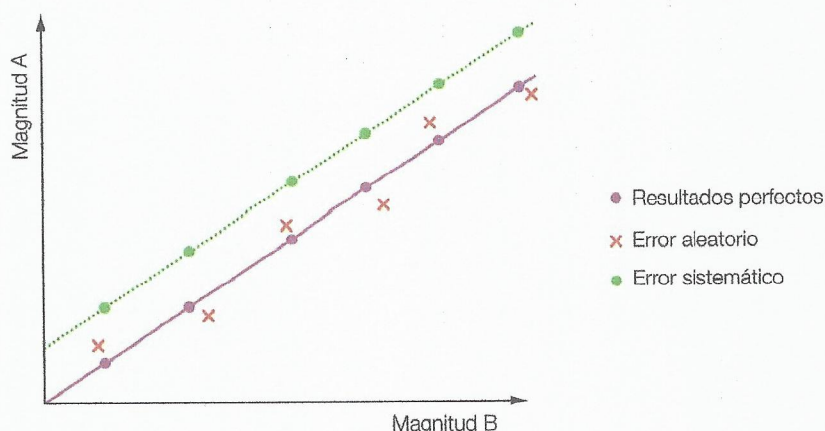
#### Errores aleatorios (algunos de ellos también pueden ser sistemáticos)

- Las incertidumbres aleatorias de las medidas de las masas de los alcoholes y del agua.
- Las incertidumbres aleatorias de las medidas de las temperaturas del agua antes y después de la combustión del alcohol.

Los errores sistemáticos y aleatorios se pueden reconocer a menudo a partir de una representación gráfica de los resultados (Figura 11.11).

Los errores sistemáticos pueden ser constantes o proporcionales. Por ejemplo, consideremos una determinación gravimétrica de sulfato, en la que se forma un precipitado de sulfato de bario en 400 cm<sup>3</sup> de disolución. Cabe esperar que, en el proceso de transferencia, las razones que llevan a una pérdida de muestra estén presentes por igual en todas las etapas. Así, cabe esperar que se pueda perder aproximadamente la misma cantidad de sulfato de bario con independencia de la masa de la muestra. Un error constante es un error que no varía con el tamaño de la muestra. Por tanto, será preferible emplear una muestra grande que una pequeña porque este error constante producirá un error relativo menor en una muestra grande que en una pequeña.

■ **Figura 11.11** Resultados perfectos (sin errores), incertidumbres aleatorias y errores sistemáticos (sesgo positivo) de dos magnitudes proporcionales



Un error proporcional, en cambio, es un error que es proporcional a la cantidad de la mezcla. Las sustancias químicas contaminantes que interfieren con la reacción que se va a emplear en el análisis provocarán errores proporcionales porque la magnitud absoluta del error aumenta con el tamaño de la muestra. Por ejemplo, la presencia de hierro en una muestra de latón puede interferir con la reducción del cobre durante el análisis del latón con yoduro de potasio.





## Cálculo del porcentaje de error cuando el resultado experimental se puede comparar con el valor teórico o aceptado

Los errores sistemáticos son difíciles de evaluar a menos que tengamos una idea del valor esperado o del valor verdadero (p.ej. un valor que aparece en un libro de texto o que se puede calcular a partir de los datos que aparecen en este). Comparemos el valor experimental obtenido con el valor que aparece publicado: si se encuentra dentro del margen de error de los errores aleatorios, lo más probable es que los errores sistemáticos sean menores que los aleatorios y si es mayor, necesitamos determinar dónde se han producido los errores sistemáticos.

Por ejemplo, consideremos que un estudiante ha determinado la masa molar de un ácido orgánico (masa molar  $126 \text{ g mol}^{-1}$ ) a través de una revaloración con hidróxido de sodio (Capítulo 1). La incertidumbre experimental total calculada resulta ser del 1,5%. El valor determinado experimentalmente por el estudiante para la masa molar del ácido orgánico es  $(130 \pm 2) \text{ g mol}^{-1}$ . Esto significa que el resultado obtenido por el estudiante se encuentra entre  $132$  y  $128 \text{ g mol}^{-1}$ .

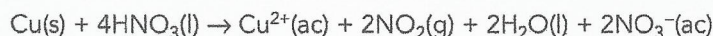
$$\text{El porcentaje de error} = \frac{130 - 126}{126} \times 100 = 3,2\%$$

El porcentaje de error es mayor que la suma de todas las incertidumbres aleatorias presentes en las medidas registradas durante la valoración. Por tanto, en el experimento hay errores sistemáticos; por ejemplo, puede ocurrir que la disolución de hidróxido de sodio haya absorbido dióxido de carbono del aire, reduciéndose entonces la concentración de iones hidróxido.

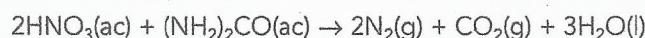


## Estudio de los errores sistemáticos presentes en el trabajo experimental, su impacto sobre los resultados y los métodos para reducirlos

Consideremos el análisis del contenido de cobre en una muestra de latón (una mezcla de cobre y cinc) mediante la disolución del latón en ácido nítrico concentrado seguida de la adición de iones yoduro en exceso. Se produce yodo en una cantidad equivalente a la de agente oxidante ( $\text{Cu}^{2+}$ ) presente en la mezcla. A continuación se valora el yodo obtenido con tiosulfato de sodio.

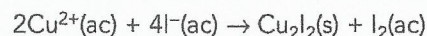


El dióxido de nitrógeno es un agente oxidante y puede oxidar los iones yoduro ( $\text{I}^-$ ) en yodo ( $\text{I}_2$ ), un potencial error sistemático positivo para la determinación del cobre(II). Por tanto, antes de la valoración debemos eliminar los óxidos de nitrógeno de la disolución mediante su calentamiento. Los óxidos de nitrógeno residuales se eliminan mediante la adición de urea:



El hierro ( $\text{Fe(III)}$ ) está presente en la mayor parte de las muestras de latón y también puede oxidar los iones yoduro. Esta interferencia se puede eliminar mediante la adición de fluoruro de sodio, que forma un compuesto estable con los iones hierro(III) pero no con los iones cobre(II), lo que impide la reacción del hierro con el yoduro sin afectar a la reacción entre los iones cobre(II) y los iones yoduro.

Seguidamente se añade yoduro de potasio en exceso a la disolución. Los iones cobre(II) reaccionan con una cantidad equivalente de yoduro para producir yodo y yoduro de cobre(II):



En presencia de  $\text{I}^-$  en exceso, el  $\text{I}_2$  se encuentra parcialmente presente en forma de triyoduro ( $\text{I}_3^-$ ). Esta formación compleja es útil en tanto que estabiliza el yodo en solución y minimiza su pérdida por volatilización. Existen otros métodos para reducir las pérdidas de yodo volátil, como por ejemplo mantener la temperatura baja y realizar la valoración con rapidez.

- 9 Considera un experimento para determinar la fórmula empírica de un compuesto de magnesio y oxígeno mediante la pesada de una masa conocida de magnesio en un crisol y su combustión en aire para formar óxido de magnesio, que se pesa a continuación (Capítulo 1). Enumera todos los posibles errores sistemáticos y aleatorios asociados a este experimento.



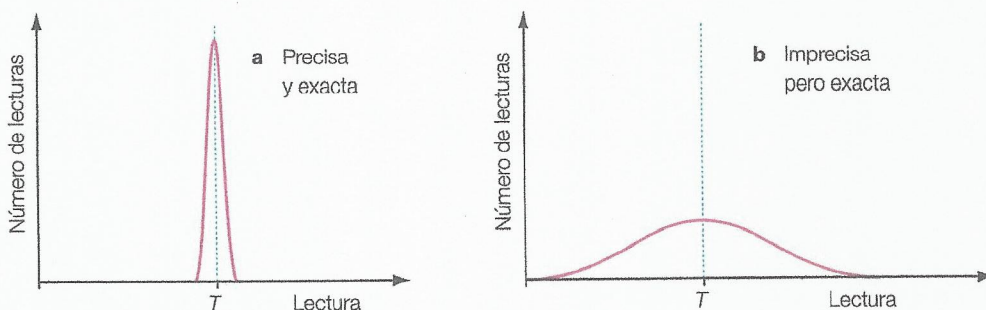


## Precisión y exactitud

Si la medida se repite varias veces y los valores obtenidos son cercanos entre sí, se dice que los resultados son **precisos**. Si estos resultados los ha obtenido un mismo estudiante, se dice que el método o el procedimiento es **repetible**. Si este procedimiento o método ha sido llevado a cabo por diversos estudiantes, se dice que es **reproducibile**. Si los resultados obtenidos se encuentran cerca del valor verdadero, se dice que son **exactos**. En las Figuras 11.12 y 11.13 se resumen las diferencias entre exactitud y precisión.

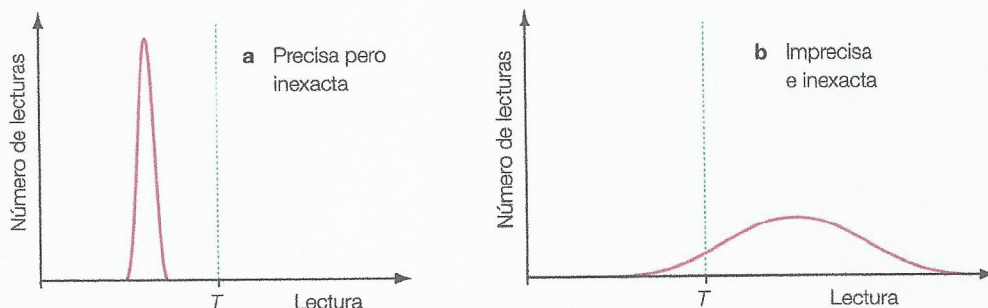
■ Figura 11.12

a Lecturas precisas y exactas; b lecturas imprecisas pero exactas (donde  $T$  representa el valor real)



■ Figura 11.13

a Lecturas precisas pero no exactas; b lecturas imprecisas e inexactas (donde  $T$  representa el valor real)

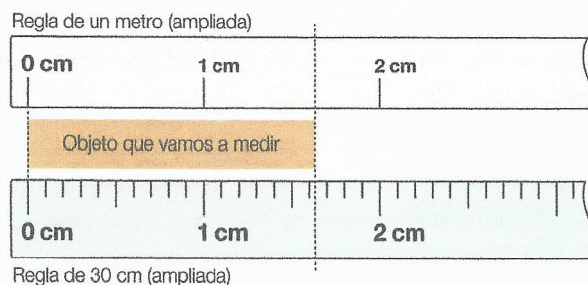


Con un termómetro de mercurio podríamos medir el punto de ebullición normal del agua como  $(99,5 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ , mientras que con una sonda registradora de datos obtendríamos el valor  $(98,25 \pm 0,05) ^\circ\text{C}$ . En este ejemplo, el termómetro de mercurio es más exacto mientras que la sonda registradora de datos tiene una mayor **resolución**. La resolución caracteriza la capacidad que tiene la salida o la pantalla de un instrumento para mostrar las variaciones de la magnitud medida. Se define formalmente como la menor variación de la magnitud medida que puede detectar el instrumento. En los instrumentos digitales, la resolución está asociada al número de dígitos que se visualizan en la pantalla. La precisión de un instrumento se acostumbra a asociar con su resolución, aunque un instrumento puede tener una gran resolución y poca precisión.

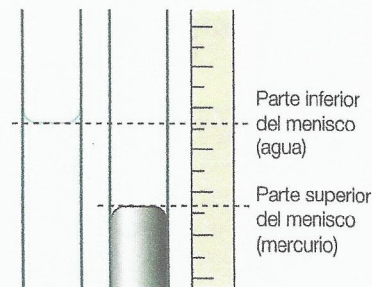
La resolución también está relacionada con lo cerca que podemos leer las divisiones sobre la escala de un instrumento o un aparato de medida. Por ejemplo, una regla de un metro se suele dividir en centímetros, mientras que una regla de 30 cm se divide habitualmente en milímetros (Figura 11.14). Esto significa que si una regla de 30 cm se usa correctamente (para medidas repetidas), debería ser más precisa ( $\times 10$ ) que una regla de 1 metro (que tiene un menor número de divisiones).

Cuando medimos líquidos que presentan una curva en la superficie, debemos medir desde la parte inferior o desde la parte superior del menisco (Figura 11.15), dependiendo del líquido. El menisco es la curva que se forma en la superficie del líquido como consecuencia de la atracción que experimenta hacia las paredes del recipiente. Esta curva es convexa para el agua y las disoluciones acuosas y cóncava para el mercurio.



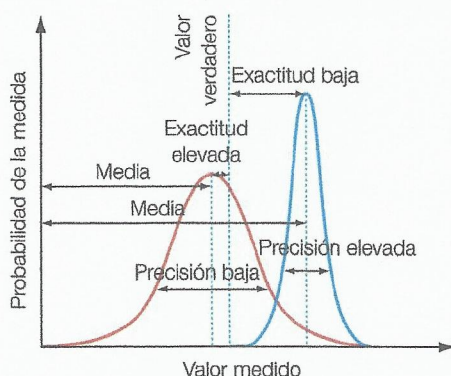


■ Figura 11.14 Reglas para medida



■ Figura 11.15 El enfoque correcto para leer de forma exacta los meniscos del agua (izquierda) y el mercurio (derecha)

Una técnica incorrecta puede llevar al registro de medidas que son precisas pero inexactas. Por ejemplo, imaginemos que un estudiante lee sistemáticamente la parte superior del menisco en una pipeta, bureta o cilindro de medida cuando registra los volúmenes empleados. Estas medidas pueden ser precisas, pero son inexactas. Sin embargo, si mide el volumen inicial y el volumen final después de añadir o eliminar líquido y registra su *diferencia*, los dos errores sistemáticos se cancelarán.



■ Figura 11.16 Exactitud y precisión

La medida de un objeto sobre una balanza electrónica fluctúa. Si nos ocurre esto, podemos comenzar con los dígitos que no fluctúan y después suponer cuál debería ser el siguiente dígito. Por ejemplo, consideremos las siguientes lecturas obtenidas con una balanza electrónica:

13,345 g 13,320 g 13,349 g 13,357 g 13,327 g

Podríamos asignar a esta medida el valor 13,34 g.

A las medidas precisas les corresponden errores aleatorios (incertidumbres) pequeños y son reproducibles mediante ensayos o experimentos repetidos; las medidas exactas tienen errores sistemáticos pequeños y dan un resultado cercano al valor aceptado o verdadero. Si efectuamos un gran número de medidas de la misma cantidad, todas las lecturas se encontrarán sobre una curva de distribución gaussiana, tal como se muestra en la Figura 11.16.

10 Se emplean cuatro cronómetros para medir un periodo de tiempo. En sus pantallas podemos leer:

a 46s b 43s c 44,189s d 45,624s.

El periodo de tiempo exacto, verdadero o real es 45,623451 s. ¿Qué podemos deducir sobre la exactitud, la precisión y la resolución de cada cronómetro?

## ■ Reducción del efecto de la incertidumbre aleatoria

Durante todos los experimentos prácticos se producen pequeños errores aleatorios que están más allá del control de la persona que registra la medida. No obstante, el efecto de los errores aleatorios se puede reducir llevando a cabo medidas repetidas. La media aritmética de un conjunto de medidas repetidas debería proporcionar una mejor estimación del valor verdadero de la medida. Los errores sistemáticos no se pueden reducir mediante el cálculo de la media aritmética y solo se pueden corregir si se conoce un valor verdadero (como el valor asignado a un espécimen de calibración o de referencia).

## Valores medios (media aritmética) de medidas no lineales

Si la escala de medida no es lineal, la media aritmética simple puede dar lugar a un valor falso. Por ejemplo, si los pH de tres disoluciones son 7, 8 y 9 respectivamente, el valor medio del pH no es 8 porque la escala del pH es logarítmica:  $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+(\text{ac})]$  (Capítulo 18). Para obtener el verdadero valor medio debemos convertir primero los valores del pH en concentraciones de iones hidrógeno ( $[\text{H}^+(\text{ac})] = 10^{-\text{pH}}$ ), calcular la media aritmética de estas concentraciones y después volver a convertir a valor del pH.

En este caso, la media aritmética de  $[\text{H}^+(\text{ac})] = \frac{(10^{-7} + 10^{-8} + 10^{-9})}{3} = 3,7 \times 10^{-8}$ ; valor medio del pH = 7,4





## Estimación de la probabilidad de que una fuente concreta de error tenga un efecto mayor o menor sobre el resultado final

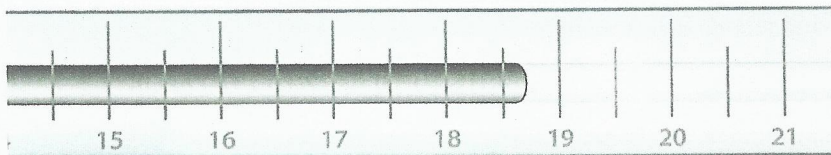
El objeto de un buen experimento es minimizar tanto los errores de precisión como los de exactitud. Por regla general, en un experimento dado hay uno u otro tipo de error dominante y el experimentador dedica el máximo esfuerzo a reducir ese error. Por ejemplo, cuando valoramos una muestra de ácido clorhídrico con una base de hidróxido de sodio utilizando un indicador de fenoltaleína, el principal error en la determinación de la concentración original de ácido es, probablemente, uno de los siguientes: (1) la exactitud de las marcas en el lateral de la bureta; (2) el intervalo de transición del indicador de fenoltaleína; o (3) la habilidad del experimentador en el momento de dividir la última gota de base. Por tanto, la exactitud de la determinación será probablemente mucho peor que la precisión, y esto es lo que pasa frecuentemente en los experimentos de química.

### ■ Cifras significativas

Las medidas experimentales siempre llevan asociada una incertidumbre. Uno de los métodos para expresar la incertidumbre asociada a una medida es expresarla en términos de cifras significativas. En este método, asumimos que todos los dígitos son conocidos con certeza excepto el último, que es incierto. Por tanto, una medida se expresa en términos de un número que incluye todos los dígitos que son ciertos y un último dígito que es incierto. El número total de dígitos del número se denomina número de **cifras significativas**.

El concepto de cifra significativa se ilustra en la Figura 11.17, en la que se representa una parte ampliada de una escala de un termómetro. La temperatura se encuentra evidentemente entre 18,5°C y 19,0°C, pero están justificadas tres cifras significativas. El hecho de dar el valor de la temperatura con tres cifras significativas como 18,7°C indica que hay una incertidumbre asociada a la cifra final.

■ Figura 11.17  
Una escala de termómetro ampliada



■ Tabla 11.5  
Masas con incertidumbres aleatorias asociadas y cifras significativas

Valor medido	Precisión de medida	Incertidumbre aleatoria en la medida	Cifras significativas del valor medido
3 g	1 g	$\pm 0,5$ g	1
3,1 g	0,1 g	$\pm 0,05$ g	2
2,53 g	0,01 g	$\pm 0,005$ g	3
2,531 g	0,001 g	$\pm 0,0005$ g	4

La precisión de una medida aumenta con el número de cifras significativas, tal como podemos ver en la Tabla 11.5, en la que también se muestran las incertidumbres aleatorias, que disminuyen a medida que aumenta la precisión de la medida.

El número de cifras significativas de una medida es el número de cifras que son conocidas con certeza más una que es incierta, empezando por el primer dígito distinto de cero. En la determinación del número de cifras significativas de una medida se aplican las reglas siguientes:

- Todos los dígitos distintos de cero son significativos.  
Por ejemplo, 549 g tiene tres cifras significativas y 1,892 g tiene cuatro cifras significativas.
- Los ceros situados a la izquierda del primer dígito distinto de cero no son significativos.  
Por ejemplo, 0,000034 tiene solo dos cifras significativas (es más fácil de ver si se escribe con notación científica como  $3,4 \times 10^{-5}$  g). El valor 0,001111 tiene cuatro cifras significativas.
- Los ceros situados entre dígitos distintos de cero son significativos.  
Por ejemplo, 4023 g tiene cuatro cifras significativas y 50014 g tiene cinco cifras significativas.
- Los ceros situados a la derecha de la coma decimal son significativos.  
Por ejemplo, 2,50 g tiene tres cifras significativas y 5,500 g tiene cuatro cifras significativas.



- Los números exactos, por ejemplo 2, y los números irracionales, por ejemplo  $\pi$  y  $\frac{4}{3}$ , tienen un número infinito de cifras significativas.
- Si un número termina en ceros que no están situados a la derecha de una coma decimal, los ceros pueden ser significativos o no.

Por ejemplo, 1500 g puede tener dos, tres o cuatro cifras significativas.

Los números como este, que arrastran ceros, es mejor escribirlos con notación científica, en la que el número se escribe en la forma exponencial normal como  $N \times 10^n$ , donde  $N$  representa un número con un único dígito distinto de cero a la izquierda de la coma decimal y  $n$  representa un número entero.

La masa anterior se puede expresar con notación científica de las formas siguientes, dependiendo del número de cifras significativas:

- $1,5 \times 10^3 \text{ g}$  (2 cifras significativas)
- $1,50 \times 10^3 \text{ g}$  (3 cifras significativas)
- $1,500 \times 10^3 \text{ g}$  (4 cifras significativas)

En estas expresiones, todos los ceros situados a la derecha de la coma decimal son significativos. La notación científica es una forma excelente de expresar las cifras significativas en medidas muy grandes o muy pequeñas o en constantes físicas como la constante de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) y la constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ).

El valor medido de cualquier magnitud se puede caracterizar mediante dos importantes términos:

- la incertidumbre máxima
- el número de cifras significativas.

La incertidumbre máxima es una indicación de la sensibilidad de la escala o de la exactitud del instrumento empleado. En la Tabla 11.6 se muestra la sensibilidad de algunos instrumentos de medida de uso corriente.

Instrumento o aparato	Tolerancia	Ejemplo
Regla	0,001 m	0,544 m
Cronómetro digital	0,01 s	10,85 s*
Termómetro	0,5	68,5 °C
Balanza electrónica	0,1 g	4,3 g
Balanza electrónica	0,01 g	6,03 g
Balanza electrónica	0,001 g	1,689 g
Voltímetro	0,05 V	1,35 V

■ **Tabla 11.6** Sensibilidades habituales de aparatos e instrumentos de medida de uso corriente

\*Como el tiempo medio de reacción humano es de unos 0,2 segundos, los tiempos obtenidos mediante un cronómetro manual (Figura 11.18) se deben redondear a 1 cifra decimal. Por tanto, el tiempo de la Tabla 11.6 se debería expresar como 10,9 s. El tiempo de reacción humano es un ejemplo de error sistemático.



■ **Figura 11.18** Cronómetro digital

■ **Tabla 11.7**  
Valores de la tolerancia de algunos aparatos de laboratorio

Aparato	Tolerancia proporcionada por el fabricante
Pipeta (Clase B) (25,0 cm <sup>3</sup> )	± 0,06 cm <sup>3</sup>
Bureta (Clase B) (25,0 cm <sup>3</sup> )	± 0,1 cm <sup>3</sup>
Matraz aforado (100 cm <sup>3</sup> )	± 0,1 cm <sup>3</sup>
Matraz aforado (250 cm <sup>3</sup> )	± 0,3 cm <sup>3</sup>
Tubo graduado (100 cm <sup>3</sup> )	± 0,1 cm <sup>3</sup>

En el caso de la cristalería graduada, los fabricantes suelen indicar la incertidumbre aleatoria (o tolerancia) sobre el propio cristal. En la Tabla 11.7 se muestran algunos valores característicos de la tolerancia de aparatos de uso habitual en un laboratorio de química escolar.



En la Tabla 11.8 se resumen, a modo de regla general, los intervalos de incertidumbre debida a la legibilidad para escalas analógicas y pantallas digitales.

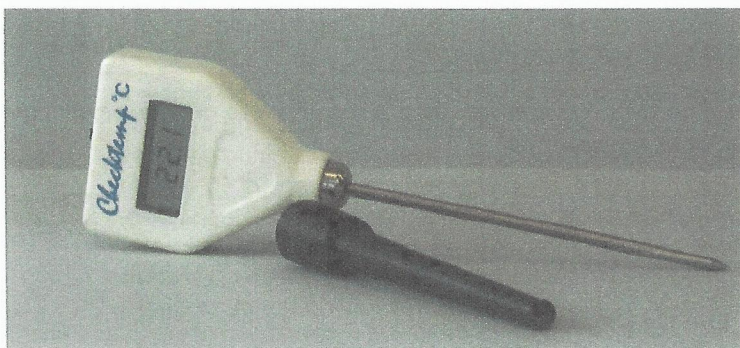
■ **Tabla 11.8**  
*Estimación de las incertidumbres de las escalas analógicas y las pantallas digitales*

Instrumento o aparato	Ejemplo	Incertidumbre aleatoria
Escala analógica	Reglas, voltímetros, colorímetros, cristalería graduada	$\pm$ (La mitad de la menor división de la escala (apreciación))*
Pantalla digital	Balanzas con bandeja superior, espectrofotómetros, cronómetros, medidores de pH	$\pm$ (1 en el dígito menos significativo)

\*Si la apreciación es relativamente amplia, se puede dividir mentalmente en cinco o en diez partes. El uso de una lupa puede ayudar a interpolar la escala de este modo.

La incertidumbre aleatoria del termómetro digital de la Figura 11.19 es  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ; por tanto, la temperatura mostrada se debe expresar como  $22,1^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

■ **Figura 11.19**  
*Termómetro digital*



## ■ Cálculos con cifras significativas

Cuando efectuamos cálculos con magnitudes medidas, la regla es que la exactitud del resultado final está limitada a la exactitud de la medida menos exacta. En otras palabras, el resultado final no puede ser más exacto que el número menos exacto que aparece en el cálculo.

### Redondeo

El resultado final de un cálculo acostumbra a contener cifras que no son significativas y, cuando esto sucede, el resultado final se redondea. Las reglas siguientes se utilizan para redondear un número al número de cifras significativas requerido:

- Si el dígito que sigue al último dígito que vamos a mantener es menor que 5, el último dígito permanece invariable.  
Por ejemplo, 46,32 redondeado a dos cifras significativas es 46.
- Si el dígito que sigue al último dígito que vamos a mantener es igual o superior a 5, el último dígito que se mantiene se aumenta en 1 unidad.  
Por ejemplo, 52,87 redondeado a tres cifras significativas es 52,9.

### Cálculos en los que aparecen sumas o restas

En la suma y en la resta, el resultado final se debe expresar con el mismo número de cifras decimales que el número con el menor número de cifras decimales. Por ejemplo:

$$35,52 + 10,3 = 45,82 \text{ que se redondea a } 45,8$$

En esta suma, el número 10,3 tiene el menor número de cifras decimales (una). El resultado final se redondea, por tanto, a una única cifra decimal. El dígito 2 se desprecia y la suma se expresa como 45,8.

Ahora vemos un ejemplo en el que aparece una resta:

$$3,56 - 0,021 = 3,539 \text{ que se redondea a } 3,54$$

En esta resta, el número 3,56 tiene el menor número de cifras decimales (dos). El resultado final, por tanto, queda limitado a dos cifras decimales y se redondea a 3,54.



## Cálculos en los que aparecen multiplicaciones y divisiones

En la multiplicación y en la división, el resultado final se debe expresar de forma que tenga el mismo número de cifras significativas que el número con el menor número de cifras significativas. Esta regla se ilustra mediante el ejemplo siguiente:

$$6,26 \times 5,8 = 36,308 \text{ que se redondea a } 36$$

El número con el menor número de cifras significativas es 5,8 (dos cifras significativas). El resultado final, por tanto, está limitado a dos cifras significativas.

Ahora vemos un ejemplo relacionado con la división:

$$\frac{5,27}{12} = 0,439 \text{ que se redondea a } 0,44$$

En esta división, el número 12 tiene el menor número de cifras significativas (dos cifras significativas). El resultado final del cálculo se redondea, por tanto, a dos cifras significativas.

Una calculadora nos puede dar una impresión equivocada de la precisión. Por ejemplo:

$$3,02 \times 11,11 = 33,5522$$

Parece un valor muy preciso, pero la respuesta se debe expresar como 33,5, ya que 3,02 tiene solo tres cifras significativas.

- 11** Expresa la respuesta de cada uno de los cálculos siguientes con el número apropiado de cifras significativas o cifras decimales.
- a  $45,50 \text{ cm}^3 - 32,0 \text{ cm}^3$
  - b  $45 \text{ g} \times 4,21 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 10^\circ \text{C}$
  - c  $10,4539 \text{ g} \div 10,4 \text{ cm}^3$
  - d  $1,04 \text{ kJ mol}^{-1} + 945,1 \text{ J mol}^{-1}$
  - e  $37,76 \text{ cm} + 3,907 \text{ cm} + 226,4 \text{ cm}$
  - f  $(5,5 \text{ cm})^3$
  - g  $0,556 \times (40 - 32,5)$
  - h Valor medio (media aritmética) de los siguientes valores de la absorbancia: 0,1707; 0,1713; 0,1720; 0,1704 y 0,1715

## Logaritmos y antilogaritmos

Cuando calculamos el logaritmo de un número, debemos retener en la mantisa (el número situado a la derecha de la coma decimal del logaritmo) el mismo número de cifras significativas que hay en el número cuyo logaritmo estamos calculando.

Por ejemplo:

$$\log_{10}(3,000 \times 10^4) = 4,477121 \quad \text{que se debería redondear a } 4,4771$$

$$\log_{10}(3,0 \times 10^4) = 4,477121 \quad \text{que se debería redondear a } 4,47$$

Cuando calculamos el antilogaritmo de un número, el valor resultante debería tener el mismo número de cifras significativas que la mantisa del logaritmo. Por ejemplo:

$$\text{antilog}(0,301) = 1,9998 \quad \text{que se debería redondear a } 2,00$$

$$\text{antilog}(0,30) = 1,9953 \quad \text{que se debería redondear a } 2,0$$

## Operaciones matemáticas múltiples

Si un cálculo comporta una combinación de operaciones matemáticas, en primer lugar efectuamos el cálculo empleando más cifras de las significativas para llegar a un valor final. Después, retrocedemos y examinamos las etapas individuales del cálculo para determinar cuántas cifras significativas deberíamos mantener en el resultado final basándonos en las reglas anteriores.

Por ejemplo:

$$\frac{(5,254 + 0,0016)}{34,6} = 2,231 \times 10^{-3}$$



Calculamos en primer lugar el valor de la expresión empleando más cifras de las que serían significativas. En este ejemplo, 0,1496649538 (dependiendo de la calculadora utilizada).

Después, examinamos cada parte de la ecuación para determinar el número de cifras significativas.

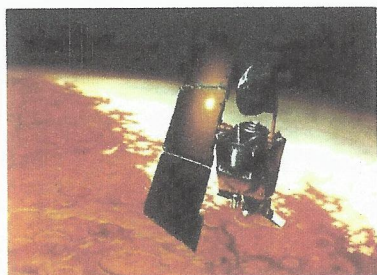
$5,254 + 0,0016 = 5,256$  (porque la suma está limitada a las milésimas por 5,254)

$\frac{5,256}{34,6} = 0,152$  (porque el cociente está limitado a tres cifras significativas por 34,6)

$0,152 - 0,002231 = 0,150$  (porque la diferencia está limitada a las milésimas por 0,152)

El valor 0,1496649538 inicialmente obtenido se debería redondear para tener tres cifras significativas.

Por tanto, la respuesta final es 0,150 o  $1,5 \times 10^{-1}$ .



■ **Figura 11.20**  
Sonda orbital meteorológica  
marciana Mars Climate Orbiter

## ■ Aplicación: La importancia de las medidas

### La sonda orbital meteorológica marciana (*Mars Climate Orbiter*)

La NASA perdió una sonda orbital marciana valorada en \$125 millones (más de 118 millones de euros) porque uno de los equipos de ingenieros empleaba unidades métricas para una operación clave de la sonda espacial mientras que otro de los equipos empleaba unidades imperiales o anglosajonas. Por ese motivo, la información entre el equipo de la compañía constructora de la sonda, Lockheed Martin, ubicado en Colorado (EEUU), y el equipo de navegación de la misión, ubicado en California (EEUU), no se transmitió adecuadamente. El error de navegación situó a la sonda espacial demasiado cerca de la atmósfera del planeta, donde presumiblemente ardió y se desintegró, finalizando así la misión el mismo día en el que los ingenieros habían esperado celebrar la entrada de la sonda espacial en la órbita de Marte.

## Velocidad de los neutrinos

En 2011, durante el experimento del CERN denominado OPERA, se observaron erróneamente neutrinos que parecían viajar más rápido que la luz. Incluso antes de que se descubriera el error ya se había considerado que el resultado era anómalo, dado que las velocidades superiores a la de la luz en el vacío violan la teoría de la relatividad especial de Einstein. Posteriormente, el equipo informó de la existencia de dos fallos en la puesta en marcha del equipamiento que habían causado errores muy por encima del intervalo de confianza original (una medida estadística de la fiabilidad): un cable de fibra óptica no estaba conectado adecuadamente, lo que había provocado las medidas en las que los neutrinos viajaban aparentemente más rápido que la luz, y un oscilador de reloj marcaba el tiempo demasiado rápido.

## 11.2 Técnicas de representación gráfica

*Las gráficas son representaciones visuales de las tendencias que siguen los datos*

### ■ Representación gráfica

Las gráficas se utilizan a menudo en química porque, a un nivel simple, ofrecen una representación visual instantánea de los datos. Se podría decir que la mayoría de la población está formada por «aprendices visuales», que absorben y recuerdan de forma más eficaz la información con la vista. Los «aprendices visuales» se comunican mejor con información escrita, notas, diagramas, mapas y gráficas. Sin embargo, las gráficas no son solo representaciones visuales del mundo físico, sino que también son herramientas potentes que se pueden utilizar para establecer relaciones numéricas, determinar cantidades físicas y realizar predicciones.

La representación gráfica es una forma excelente de promediar un intervalo de valores. Cuando representamos un intervalo de valores experimentales (Tabla 11.9), cada punto puede ir acompañado de su barra de error, como en la Figura 11.21 (aunque no es un requisito del programa de química IB actual). El tamaño de la barra se calcula a partir de la incertidumbre debida a los errores aleatorios. Cualquier curva que dibujemos debería estar comprendida entre las barras de error de todos los puntos. Si no es posible dibujar una curva de ajuste dentro de las barras de error, los errores sistemáticos son mayores que los errores aleatorios. Los valores de la variable manipulada se representan sobre el eje x y los valores de la variable que se mide y que constituyen los resultados se representan sobre el eje y.



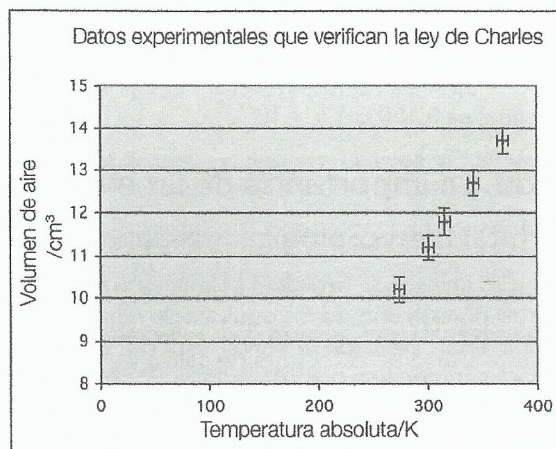
■ Tabla 11.9

Datos experimentales  
con incertidumbres  
aleatorias

Temperatura absoluta/K $\pm 5$ K	Volumen de aire/cm <sup>3</sup> $\pm 0,3$ cm <sup>3</sup>
274	10,2
301	11,2
316	11,8
342	12,7
369	13,7

■ Figura 11.21

Grafica generada con  
Excel (con barras de  
error) de medidas  
experimentales del  
volumen de una  
masa fijada de aire  
en función de la  
temperatura absoluta  
(a presión constante)



## ■ Construcción de gráficas

Cuando representamos gráficamente los datos experimentales debemos tener en cuenta los puntos siguientes:

- Representar la variable independiente sobre el eje x y la variable dependiente sobre el eje y.
- Escoger una escala que nos permita emplear todo el papel cuadriculado. Una regla útil es la que dice que si podemos duplicar la escala (ya sea en la dirección x o en la y) y todavía nos caben todos los puntos en el papel, debemos efectivamente duplicarla.
- Escoger una escala conveniente, como por ejemplo 1 cm = 1 unidad o 2 unidades, o 5 unidades o 10 unidades.
- Rotular cada eje e incluir (donde sea necesario) las unidades (generalmente unidades del SI).
- Dibujar los puntos en forma de pequeñas cruces con la mayor exactitud posible. Se necesita un mínimo de 5 lecturas.
- En la mayoría de las gráficas será necesario dibujar una recta (la recta de ajuste) o una curva de ajuste.
- La gráfica debe llevar un título y si hubiera dos o más rectas o curvas deberían llevar una leyenda explicativa.
- Se debe añadir una recta o curva de tendencia, que *nunca* «une los puntos», sino que se añade para representar la tendencia global (véase la página 400).
- Todo punto (correspondiente a un dato experimental) anómalo que no concuerde con la recta o la curva de ajuste debe ser identificado.

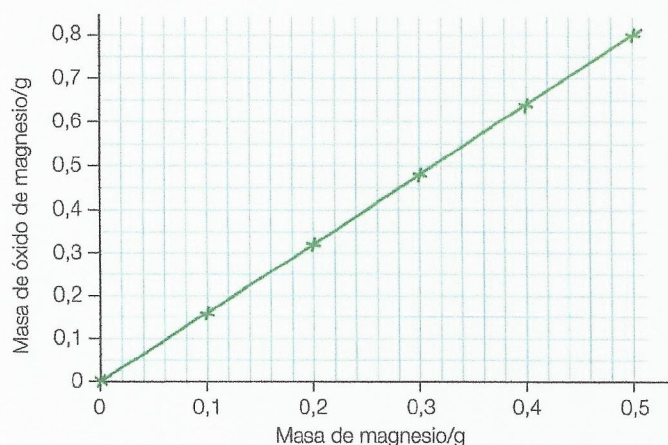
(Se acepta el uso de programas informáticos, como Excel, para representar una gráfica, aplicándose en este caso las mismas consideraciones anteriores.)

En la Tabla 11.10 y la Figura 11.22 se resumen algunos datos experimentales idealizados de la combustión de masas conocidas de magnesio y de la determinación de la masa de óxido de magnesio (el producto). (En aras de la simplicidad no se han incluido las incertidumbres aleatorias; no es necesario que las gráficas incluyan barras de error.)



Masa de magnesio/g	Masa de óxido de magnesio/g
0,10	0,16
0,20	0,32
0,30	0,48
0,40	0,64
0,50	0,80

■ **Tabla 11.10** Datos experimentales para la combustión de masas conocidas de magnesio

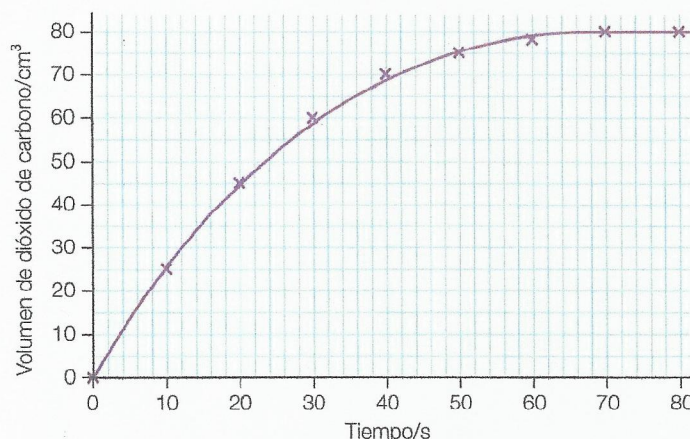


■ **Figura 11.22** Representación gráfica de la masa de óxido de magnesio en función de la masa de magnesio

En la Tabla 11.1 y la Figura 11.23 se representan algunos datos experimentales idealizados de la reacción entre un exceso de polvo de carbonato de calcio y ácido clorhídrico.

Tiempo/s	Volumen de dióxido de carbono liberado/cm <sup>3</sup>
10	25
20	45
30	60
40	70
50	75
60	78
70	80
80	80

■ **Tabla 11.11** Volumen total de dióxido de carbono gaseoso liberado en función del tiempo



■ **Figura 11.23** Gráfica donde se representa el volumen de dióxido de carbono recogido en función del tiempo para la reacción entre un exceso de polvo de carbonato de calcio y ácido clorhídrico



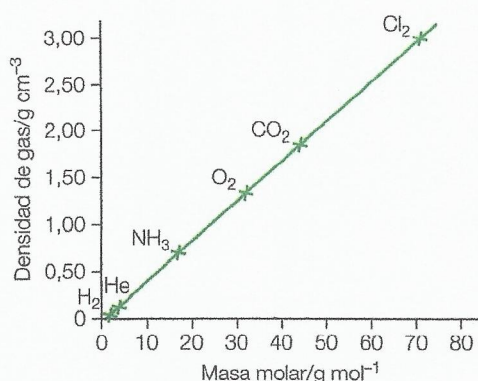
## Representación gráfica de resultados experimentales, incluyendo la elección correcta de los ejes y de la escala

En la Tabla 11.12 se muestran las densidades y los volúmenes molares de diversos gases corrientes. Dado que el volumen y, en consecuencia, la densidad de un gas varían de forma significativa con las variaciones de temperatura y de presión, todos estos valores han sido medidos para gases a 25 °C y a una presión de 100 kPa.

■ **Tabla 11.12**  
Densidades y volúmenes molares de algunos gases corrientes

Gas	Fórmula	Masa molar/g mol <sup>-1</sup>	Densidad/g dm <sup>-3</sup>	Volumen molar de gas/dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	2	0,08	24,3
Helio	He	4	0,16	24,4
Amoníaco	NH <sub>3</sub>	17	0,70	24,4
Oxígeno	O <sub>2</sub>	32	1,32	24,3
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	44	1,79	24,6
Cloro	Cl <sub>2</sub>	71	3,10	22,9





■ **Figura 11.24** Representación gráfica de la densidad de gas ( $\text{g cm}^{-3}$ ) en función de la masa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ ) para algunos gases corrientes

Los datos indican que la densidad del gas aumenta a medida que lo hace la masa molar. La representación gráfica de la densidad en función de la masa molar muestra una relación lineal (Figura 11.24). No se trata de un experimento, pero la masa molar de un gas se puede considerar una variable independiente, ya que determina la densidad del gas.

La observación de la tabla de datos nos ayuda a establecer los límites de la gráfica (valores máximo y mínimo) para ambas variables y a elegir los ejes. El extremo inferior izquierdo de la gráfica no necesariamente tiene por qué representar el valor cero de los ejes a menos que haya datos en esta zona. Las divisiones sobre los ejes las debemos elegir de manera que resulten fáciles de leer. El papel cuadrículado de uso habitual está dividido en grupos de diez pequeños cuadrados, por tanto, un cuadrado individual puede representar 1, 2, 5, 10 o bien 10, 20, 50, 100 (como en este ejemplo), pero nunca 2,75 u otro número «raro». Para obtener una mayor exactitud es mejor elegir las escalas de manera que la gráfica ocupe casi la totalidad del papel. También debemos rotular cada eje tanto con la cantidad como con las unidades que representa.

Es importante recordar que la precisión de cualquier información obtenida a partir de la gráfica debería equipararse a la precisión de los datos introducidos para generarla. No conviene perder cifras significativas cuando interpretamos la gráfica ni tampoco es posible generar más de las correctas. En consecuencia, si los datos empleados para generar la gráfica tenían  $N$  cifras significativas, los números obtenidos a partir de estos datos también deberían tener  $N$  cifras significativas. Esta regla también se cumple para valores de la pendiente y del corte con el eje y obtenidos mediante análisis de regresión lineal (véase más adelante). Por regla general será necesario redondear los valores obtenidos con la calculadora o con el programa de ordenador al número correcto de cifras significativas.

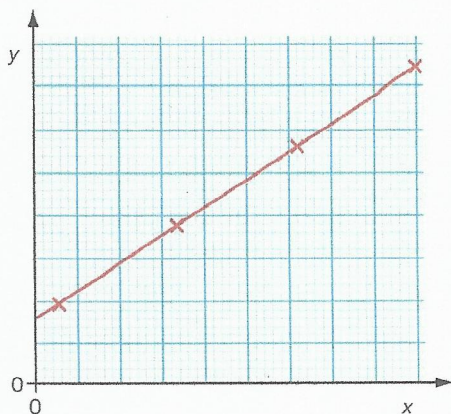


## Interpretación de gráficas en términos de las relaciones entre las variables dependiente e independiente

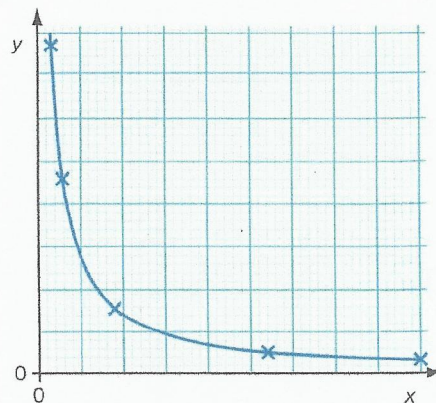
En química existen diversas relaciones frecuentes representadas por variables dependientes e independientes.

En una relación lineal existe una relación de proporcionalidad directa entre las dos variables. Esta relación se describe mediante la fórmula  $y = mx + c$ , donde  $c$  es el corte con el eje  $y$ , y  $m$  es la pendiente o el gradiente de la recta (Figura 11.5). Este tipo de relación es característica de la ley de Charles: la relación entre el volumen y la temperatura de un gas ideal (a presión constante) (Capítulo 1).

En una relación inversa (Figura 11.26) existe una relación de proporcionalidad inversa entre las dos variables de manera que cuando una aumenta, la otra disminuye y viceversa. La gráfica se puede «linealizar» representando la variable dependiente sobre el eje  $y$  en función de la recíproca de la variable independiente sobre el eje  $x$ . La fórmula resultante será  $y = A/x$  o  $xy = A$ . Este tipo de relación es característica de la ley de Boyle:  $pV = \text{constante}$  (Capítulo 1).

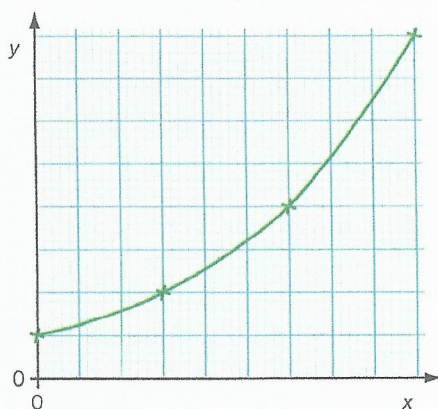


■ **Figura 11.25** Relación lineal

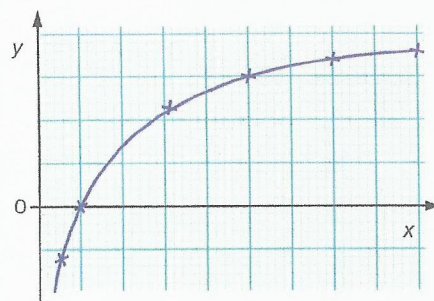


■ **Figura 11.26** Relación inversa





■ Figura 11.27 Relación exponencial



■ Figura 11.28 Relación logarítmica natural

Una relación exponencial tiene la expresión  $y = e^x$  o  $y = e^{-x}$ , y es característica del crecimiento o del decrecimiento exponencial, respectivamente. En la gráfica de la Figura 11.27 se representa el crecimiento exponencial.

En la Figura 11.28 se representa una relación logarítmica natural. Es la relación que muestran, por ejemplo, las enzimas cuando la concentración de sustrato se satura o la relación mostrada por la adsorción de gases sobre una superficie.



## ■ «Big Data» y el impacto de las gráficas

El uso de gráficas para representar datos puede clarificar y subrayar el mensaje y el significado de los resultados experimentales. La imagen traslada el mensaje y su interpretación de una manera que hasta cierto punto trasciende las diferencias lingüísticas y culturales.

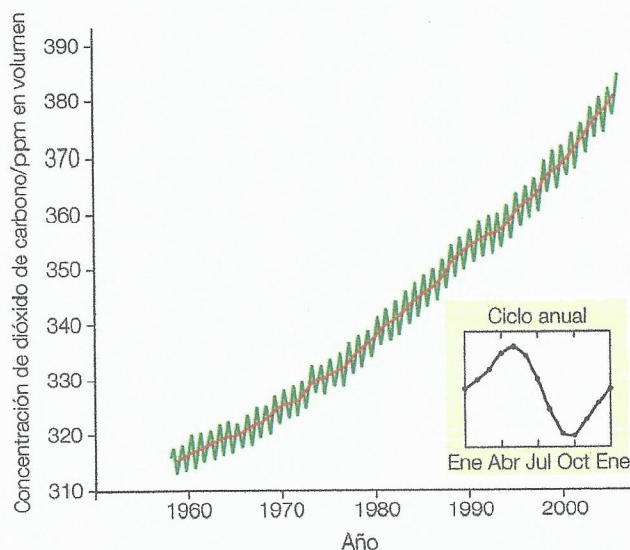
Una de las gráficas que ha tenido el mayor impacto universal en los últimos años es la curva de Keeling (figura 11.29). Esta gráfica recibe su nombre en honor de Charles Keeling, que trabajó en la Scripps Institution of Oceanography (Institución Scripps de oceanografía) en San Diego (EEUU), y representa la variación de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera terrestre desde 1958. Los datos se basan en las medidas continuas que se toman en el Observatorio Mauna Loa en Hawái.

La importancia de la curva radica en el hecho de que esta evidencia alimentó el desarrollo del debate sobre el calentamiento global y el papel que representa el incremento de gases de efecto invernadero en este fenómeno.

La curva de Keeling es una representación relativamente simple que provocó la recogida de medidas en otros emplazamientos del planeta. Cada vez se reconoce más la influencia de este tipo de representaciones de datos e incluso en 2014 se celebró en el Reino Unido una exposición de este tipo

de representaciones gráficas revolucionarias que habían influido incluso en la política. En aquella exposición se incluyó el «diagrama de la rosa» de Florence Nightingale, que fue enviado a la reina Victoria en 1858. El «Diagrama de las causas de mortalidad» (o «Diagrama de la rosa») en la guerra de Crimea era un diagrama sectorial que había tenido un enorme impacto sobre el desarrollo de la enfermería moderna y no solo en situaciones bélicas.

Los sistemas informáticos y de comunicación modernos han favorecido la recogida y el procesamiento de datos de forma colaborativa y han dado origen a una nueva área de desarrollo e interés conocida como «Big Data». Los gobiernos y los conglomerados industriales están interesados en progresar en este campo, igual que los científicos que participan en proyectos internacionales que surgen al abrigo de la «gran ciencia». La modelización del clima, el Gran Colisionador de Hadrones y el Proyecto del Genoma Humano son todos ellos ejemplos de áreas en las que la ciencia se beneficia de la acumulación, el procesamiento y la interpretación de grandes cantidades de datos. Se trata de beneficios positivos para esta integración de gigantescas fuentes de datos, y muchos argumentan que abre nuevas fronteras en la investigación científica. Sin embargo,



■ Figura 11.29 Curva de Keeling: concentración de dióxido de carbono atmosférico (medido en Mauna Loa, Hawái)



muchas personas consideran que la dependencia excesiva del tamaño del volumen de datos puro puede llevar a ignorar el principio del muestreo representativo. Debemos tener mucho cuidado a la hora de integrar la información acumulada para evitar un sesgo imprevisto en los resultados.

### Perspectivas adicionales

### Ecuaciones empíricas

Algunas relaciones químicas se pueden expresar en forma de ecuación empírica:

$$y = ax^n$$

donde  $a$  representa una constante y  $n$  representa un exponente desconocido.

Una relación empírica deriva únicamente de los datos experimentales y no de la teoría.

Uno de los métodos para determinar el valor de  $n$  consiste en tomar logaritmos de la ecuación y representar el logaritmo de  $y$  en función del logaritmo de  $x$ . Para ello podemos emplear tanto logaritmos en base 10 como logaritmos naturales.

Por ejemplo, si tomamos logaritmos en base 10 obtenemos la siguiente ecuación:

$$\log_{10}y = \log_{10}a + n\log_{10}x$$

Si identificamos  $\log_{10}y$  con  $y$  y  $\log_{10}x$  con  $x$ , observamos que esta ecuación tiene la forma  $y = mx + c$ . La recta obtenida al representar  $\log_{10}y$  en función de  $\log_{10}x$  tendría un gradiente igual a  $n$ , lo cual nos permite determinar  $n$ .

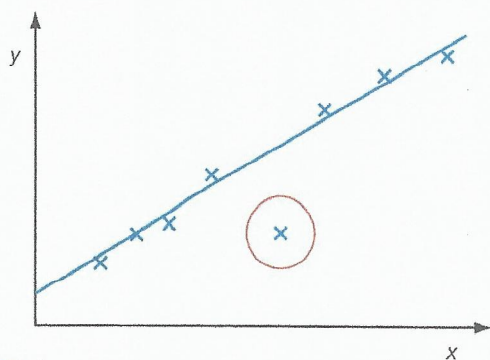
Este método se puede emplear para determinar el orden de una reacción química (Capítulo 16).

### ■ Ajuste de una recta a una gráfica

Cuando representamos una gráfica a partir de datos experimentales nos encontramos a menudo con que los puntos correspondientes no siguen una recta o una curva de forma regular, sino que muestran un cierto grado de dispersión que tiene su origen en las incertidumbres aleatorias presentes en los datos que estamos representando.

Suponemos que si las medidas fueran totalmente exactas, la variable que estamos midiendo se comportaría de forma regular, sin dispersión. Por tanto, es *incorrecto* unir los puntos experimentales contiguos con rectas («punto a punto»).

Asumimos que los puntos experimentales marcados sobre la gráfica de la Figura 11.30 indican que existe una relación lineal entre la variable  $y$  y la variable  $x$ . La recta supone la existencia de una relación lineal entre las dos variables y se conoce como **recta de ajuste**.



■ Figura 11.30 Representación gráfica de datos experimentales en la que podemos ver un comportamiento lineal y un dato anómalo

La podemos dibujar a mano (debería haber aproximadamente el mismo número de datos por encima y por debajo de la recta) o bien utilizando un método matemático denominado método de los mínimos cuadrados. Las hojas de cálculo, como las del programa Excel, se pueden programar para obtener la recta de ajuste con los datos que presumiblemente cumplen una relación lineal.

El punto experimental que aparece rodeado con un círculo en la Figura 11.30 corresponde a un dato **anómalo** porque está claro que no sigue la tendencia que muestran los demás puntos experimentales y, por tanto, sugiere la presencia de un error durante el registro de las medidas. Los datos anómalos no se incluyen en el análisis de datos.

Una de las ventajas de representar los datos sin procesar de un estudio es que permite reconocer fácilmente la presencia de datos anómalos. Si representamos la gráfica (ya sea manualmente o a través de un registrador de datos) mientras efectuamos la medida, la presencia de un punto anómalo indica que la medida puede ser falsa y que debemos repetirla.



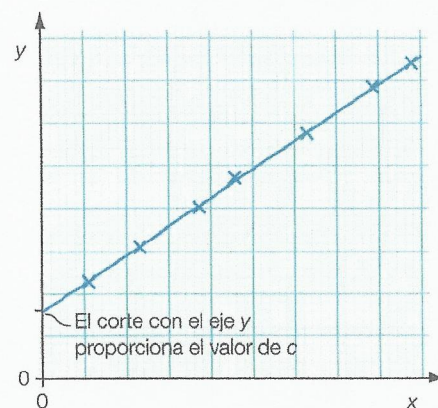
## Medida del corte con el eje y, el gradiente y el área bajo la gráfica

Las gráficas se pueden utilizar para analizar datos. En el caso de gráficas lineales este análisis es relativamente fácil y exacto, pero los principios también se pueden aplicar a gráficas en las que aparecen curvas. La determinación del gradiente y del corte con el eje y suele ser también de utilidad, así como la determinación del área bajo la gráfica en el caso de un pequeño número de gráficas químicas.

### Corte con el eje y

Una gráfica lineal interseca (corta) cada eje una sola vez y a menudo es el corte con el eje y el que tiene significado desde el punto de vista físico (Figura 11.31). Por ejemplo, el corte con el eje y de una gráfica de Arrhenius (capítulo 16) proporciona el valor de la constante de Arrhenius,  $A$ .

Si una gráfica tiene una intersección de cero, pasa a través del origen. Se dice que dos magnitudes son proporcionales si la gráfica es una recta que pasa por el origen.

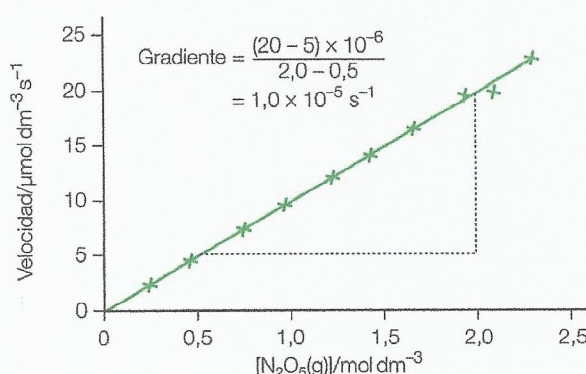


■ Figura 11.31 Una gráfica lineal con un corte con el eje y,  $c$

### Gradiente

El gradiente de una gráfica lineal es el incremento en el valor del eje y dividido entre el incremento en el valor del eje x. Debemos tener en cuenta los puntos siguientes:

- El gradiente de una gráfica lineal es constante.
- El triángulo utilizado para calcular el gradiente debería ser lo más grande posible con objeto de maximizar la exactitud.
- El gradiente tiene unidades y corresponden a las unidades del eje y divididas entre las unidades del eje x.
- Si el eje x corresponde a la medida del tiempo, el gradiente representa la velocidad a la que varía la cantidad representada en el eje y.



■ Figura 11.32 Representación gráfica de la velocidad inicial en función de la concentración para una reacción de primer orden (descomposición del pentóxido de dinitrógeno):  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

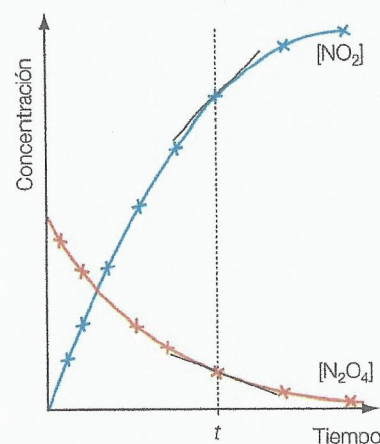
La representación gráfica de la velocidad inicial en función de la concentración para una reacción de primer orden (Capítulo 16) da lugar a una recta que pasa por el origen (Figura 11.32). El gradiente de la recta nos da el valor de la constante de velocidad,  $k$ , que es característica de la reacción en condiciones normales.

Como la reacción es de primer orden, la ecuación de la velocidad es:

$$\text{velocidad} = k [\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})]$$

$$\begin{aligned} \text{por tanto, } k &= \text{velocidad} / [\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})] \\ &= \text{gradiente de la gráfica} \\ &= 1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Para obtener una gráfica de la velocidad en función de la concentración (Capítulo 6) trazamos tangentes a las curvas de las gráficas de la concentración en función del tiempo (Figura 11.33) para un reactante o un producto.

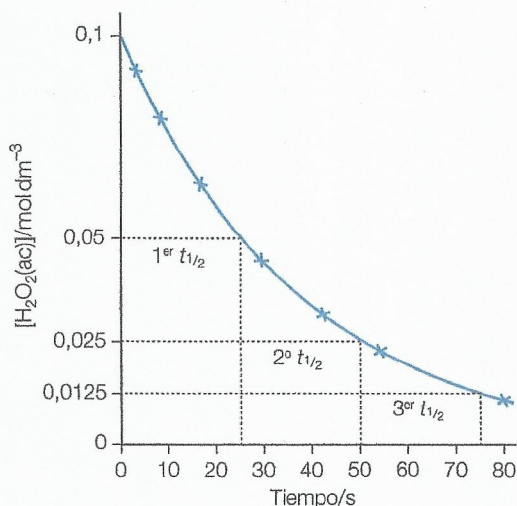


■ Figura 11.33 Gráficas concentración-tiempo para la descomposición del tetróxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}_4$ :  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$

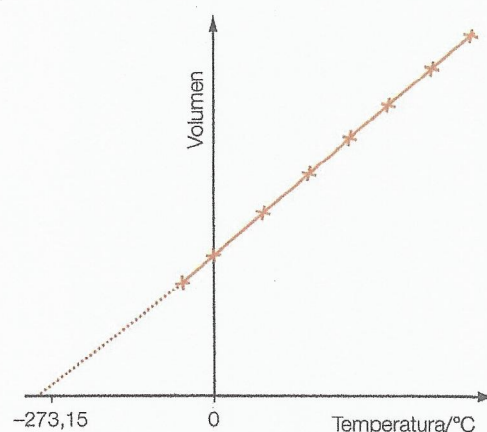


## Interpolación

La interpolación es una técnica en la que se utiliza una gráfica para determinar los valores de puntos que se encuentran entre los puntos correspondientes a datos experimentales. En la Figura 11.34 tenemos una gráfica de la concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo. Se trata de una gráfica exponencial y la curva construida a partir de los puntos es una curva de interpolación que «demuestra» que se trata de una reacción de primer orden (Capítulo 16). La semivida de la reacción es de 25 segundos aproximadamente.



■ **Figura 11.34** Representación gráfica de la descomposición del peróxido de hidrógeno en función del tiempo



■ **Figura 11.35** Representación gráfica del volumen de un gas ideal en función de la temperatura (en grados Celsius) en la que se puede ver la obtención teórica del cero absoluto

## Extrapolación

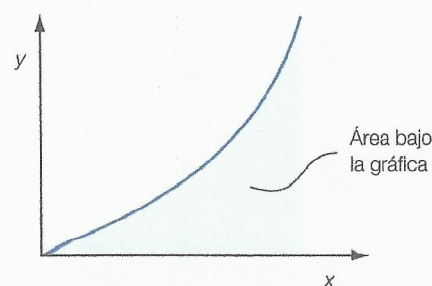
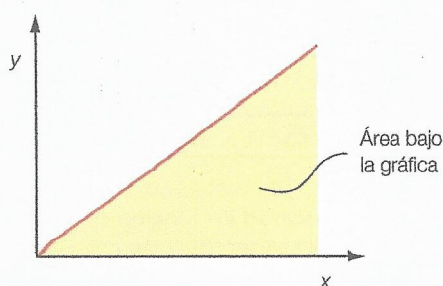
La extrapolación es una técnica que se utiliza para encontrar valores que están fuera del intervalo de medida. Lo que hacemos es simplemente ampliar la recta o la curva suave.

Cuando representamos el volumen de un gas ideal en función de la temperatura empleando la escala de temperatura Celsius, obtenemos una línea recta con gradiente positivo. Esta relación (a presión constante) se conoce como ley de Charles (Capítulo 1). Si extrapolamos la recta hacia atrás para cortar con el eje x, obtenemos el valor de la temperatura a la que el volumen del gas sería cero (Figura 11.35). El valor obtenido a partir de medidas exactas es  $-273,15^{\circ}\text{C}$  y obtenemos este mismo valor de la temperatura con independencia del volumen de gas empleado, la presión a la que se ha llevado a cabo el estudio o la naturaleza del gas. El cero absoluto es la base de la escala termodinámica de temperatura, en la que se emplean kelvins como unidades.

## Área bajo una gráfica

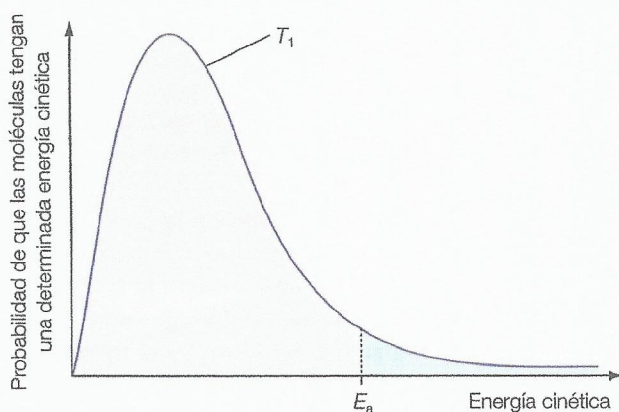
El área (Figura 11.36) bajo una gráfica lineal se puede calcular fácilmente mediante aritmética simple. Si la gráfica es una curva, podemos estimar el área dividiendo la figura en varios cuadrados (de dimensiones conocidas) y sumando las áreas de los cuadrados. Si conocemos la ecuación de la curva, el área bajo la gráfica se puede calcular mediante integración.

■ **Figura 11.36**  
Áreas bajo una gráfica  
lineal y bajo una curva



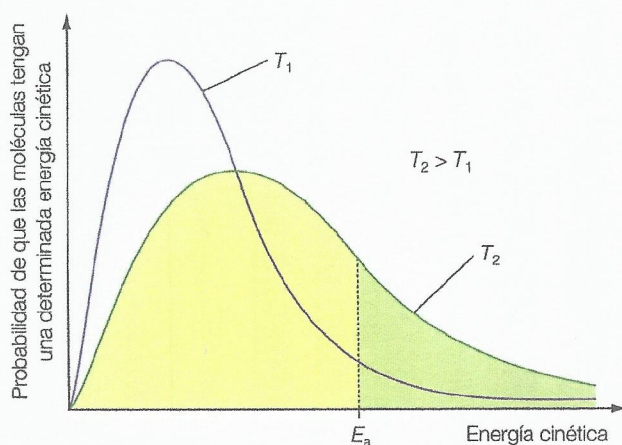


■ **Figura 11.37**  
Curva de distribución de Maxwell-Boltzmann a una temperatura  $T_1$



En la mayoría de las gráficas que aparecen en la química, el área bajo la gráfica no representa una magnitud física útil. En cambio, en el caso de la curva de distribución de Maxwell-Boltzmann (Capítulo 6), que sirve para explicar la velocidad de reacción a distintas temperaturas, el área bajo la curva sí es relevante. Se trata de una distribución de frecuencias que muestra la distribución de las energías cinéticas entre las partículas de un gas en reacción a una temperatura absoluta determinada,  $T$  (en kelvins) (Figura 11.37).

■ **Figura 11.38**  
Curvas de distribución de Maxwell-Boltzmann para las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$

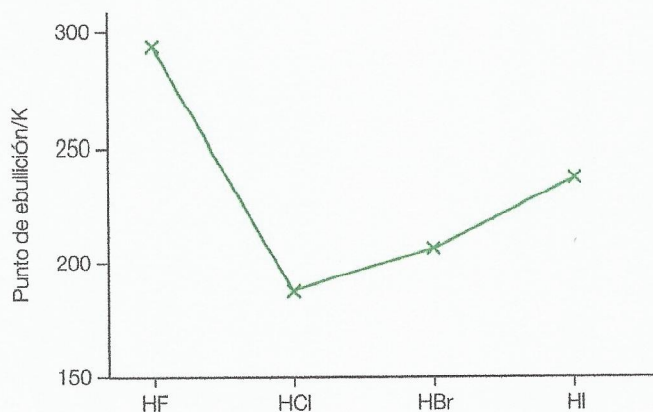


El área bajo la gráfica de la Figura 11.37 es proporcional al número de partículas de gas. La gráfica muestra que un cierto número de partículas con energías cinéticas iguales o superiores a la energía de activación  $E_a$  son capaces de reaccionar. A una temperatura superior ( $T_2$ ), hay una mayor proporción o porcentaje de partículas de gas con energías iguales o superiores a la energía de activación y, por tanto, se producen más reacciones, con lo que la velocidad de reacción aumenta (Figura 11.38).

## ■ Presentación de datos discontinuos

Las gráficas construidas «uniendo los puntos», como la que aparece en la Figura 11.39, son útiles para mostrar tendencias. Estrictamente hablando no se trata de una gráfica, y la forma de presentar este tipo de datos es incorrecta, porque el punto de ebullición de los haluros «de tipo hidrógeno» no constituye un ejemplo de datos continuos. Para presentar este tipo de datos sería más apropiado emplear un histograma.

■ **Figura 11.39**  
Puntos de ebullición de algunos haluros de hidrógeno





## ■ Representación esquemática de gráficas

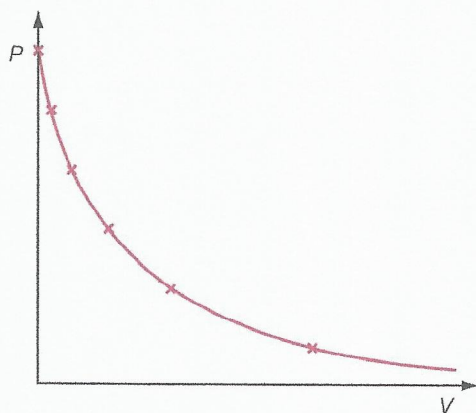
Cuando dibujamos una gráfica a partir de los datos experimentales, solemos utilizar el eje  $y$  para representar los valores de la **variable dependiente** y el eje  $x$  para representar los valores de la **variable independiente**. La variable dependiente es la variable que medimos después de que la variable independiente haya cambiado de valor.

Por ejemplo, cuando representamos la variación de la concentración en función del tiempo, consideramos que la concentración es la variable dependiente porque su valor depende del tiempo (la variable independiente).

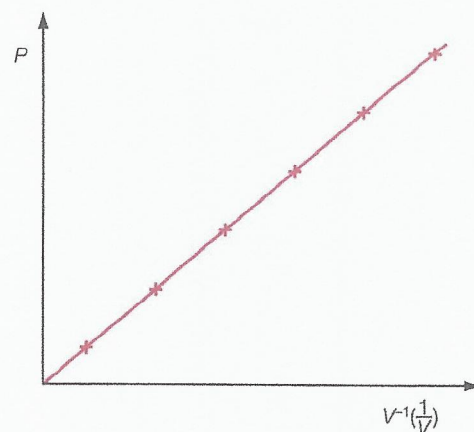
Si realizamos un estudio en el que el volumen de un gas varía y registramos las variaciones resultantes en la presión, esta será la variable dependiente y se representará sobre el eje  $y$ .

La representación gráfica de la presión en función del volumen para una masa fijada de gas ideal a temperatura constante tiene forma de hipérbola (Figura 11.40). La gráfica ilustra claramente la dependencia inversa entre la presión y el volumen.

Podemos obtener una gráfica lineal para esta dependencia representando la presión en función de la fracción recíproca del volumen (Figura 11.41), lo que implica que el producto de la presión por el volumen será una constante:  $pV = k$ . Esta ley se conoce como ley de Boyle (Capítulo 1). La ecuación de una recta,  $y = mx + c$ , da lugar a la expresión  $p = k/V$ , que es equivalente a  $pV = \text{constante}$ .



■ **Figura 11.40** Representación esquemática de la presión de un gas en función de su volumen (para una masa fijada de gas ideal a temperatura constante)



■ **Figura 11.41** Representación esquemática de la presión de un gas en función de la fracción recíproca del volumen (para una masa fijada de gas ideal a temperatura constante)

## Relaciones exponenciales

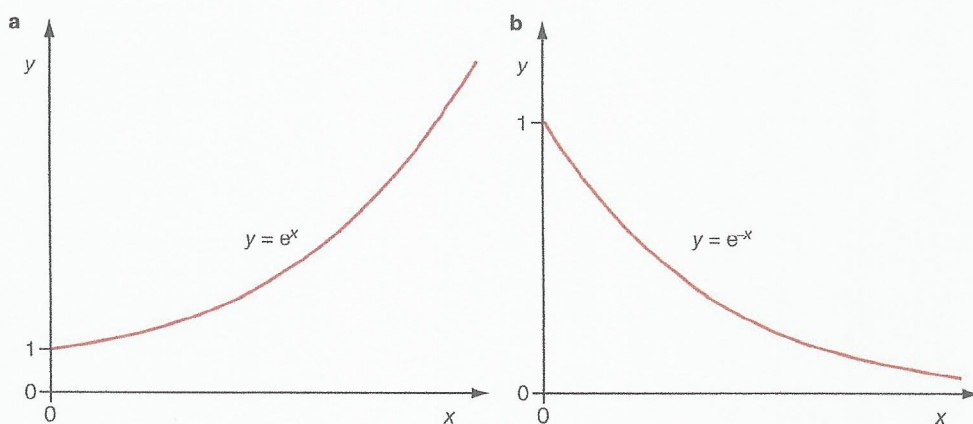
En química física encontramos a menudo relaciones exponenciales. A la función  $y = e^x$  o  $y = \exp(x)$  se la denomina función exponencial. La forma  $e^x$  se lee «e elevado a x» y  $\exp(x)$  se lee «exponencial de x». Las formas generales de la función exponencial que aparecen en química son  $y = Ae^x$  e  $y = Ae^{-x}$ . Estas funciones dependen de  $x$  tal como se muestra en la Figura 11.42.

Las relaciones exponenciales que encontramos en el programa de Química IB incluyen la relación entre la temperatura y la velocidad, y entre la concentración y el tiempo para una reacción de primer orden (Capítulo 16).

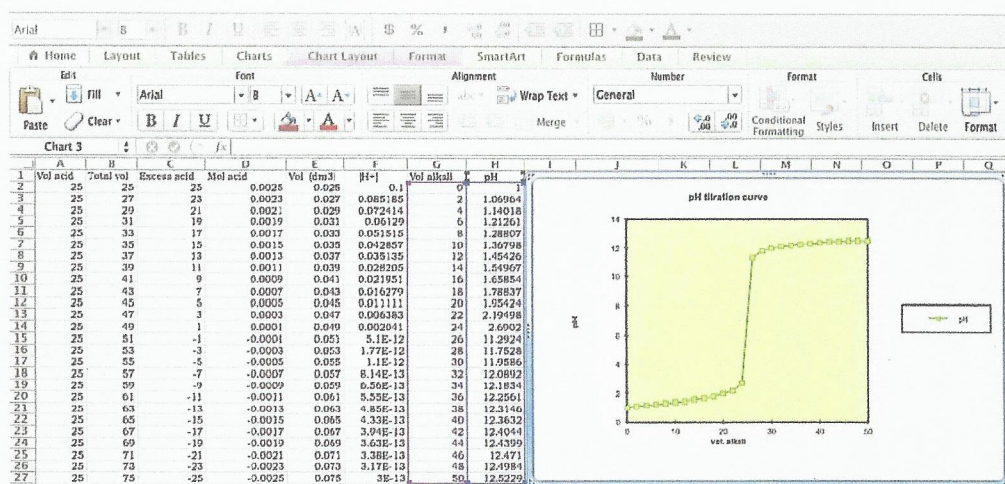
El dibujo de gráficas con los ejes convenientemente rotulados y divididos en unidades según la escala aplicada constituye una parte esencial de la presentación y el análisis de los datos científicos cuantitativos, y se puede utilizar para establecer la relación entre las dos variables. Estas relaciones pueden ser de proporcionalidad directa, de proporcionalidad inversa, hiperbólicas, exponenciales o más complejas, como la curva de valoración (Figura 11.43), que está compuesta por dos curvas logarítmicas que se reflejan respecto a un punto central (punto de equivalencia).



■ **Figura 11.42**  
Representación  
esquemática de una  
función exponencial  
a positiva b negativa



■ **Figura 11.43**  
Curva de valoración  
ácido-base generada  
mediante el programa  
Excel



Las representaciones gráficas se pueden utilizar también en muchas medidas, por ejemplo, para determinar las tangentes a una curva, los cortes con los ejes de una recta o de una curva o el gradiente de una curva. También se pueden emplear para realizar una interpolación o una extrapolación.



**Cálculo de magnitudes a partir de gráficas mediante la medida de la pendiente (gradiente) y los cortes con los ejes, incluyendo las unidades adecuadas**



El voltaje de una pila galvánica varía en función de la concentración de una o de ambas semipilas (véase el Capítulo 24 en la página web que acompaña a este libro). Se conecta una semipila compuesta por plomo sumergido en una disolución de iones plomo(II) a una semipila compuesta por un electrodo de níquel sumergido en una disolución de iones níquel(II). Las dos semipilas están conectadas a través de un puente de sal y un voltímetro de alta resistencia. La concentración de níquel(II) se mantiene constante, mientras que la de plomo(II) se varía progresivamente (a una temperatura constante de 25 °C) y se diluye cinco veces en un factor 10.

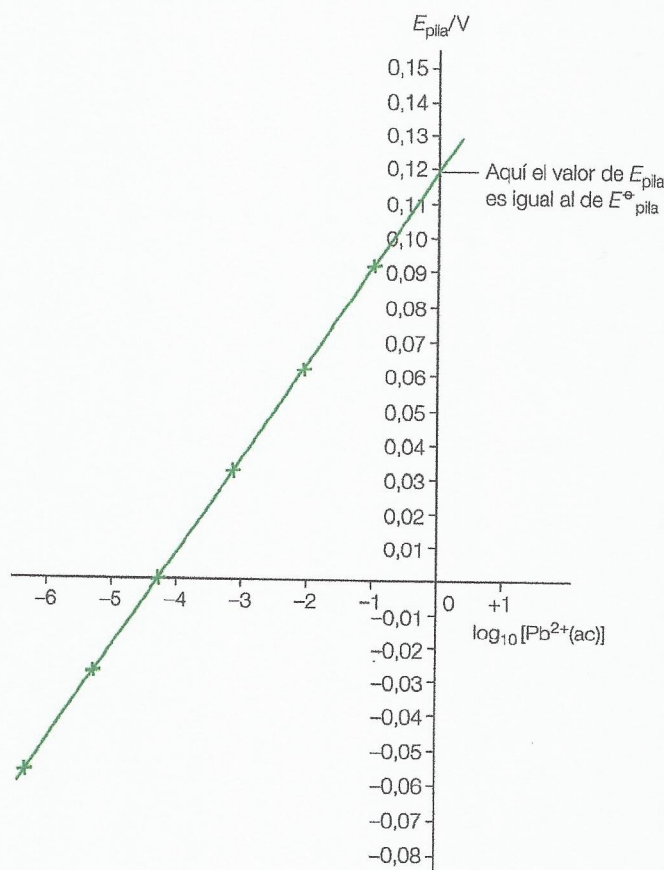
Se mide el voltaje de la pila para cada concentración:

[Pb <sup>2+</sup> (ac)]/mol dm <sup>-3</sup>	1,000 × 10 <sup>-1</sup>	1,000 × 10 <sup>-2</sup>	1,000 × 10 <sup>-3</sup>	1,000 × 10 <sup>-4</sup>	1,000 × 10 <sup>-5</sup>	1,000 × 10 <sup>-6</sup>
Diferencia de potencial de la pila de plomo-níquel/V	0,0901	0,0602	0,0310	0,0020	-0,00270	-0,0561



■ Figura 11.44

Representación gráfica del voltaje de la pila en función de  $\log_{10}(\text{concentración de ion plomo(II)})$  para una pila galvánica de plomo-níquel con una concentración de ion níquel de  $1 \text{ mol dm}^{-3}$



Para obtener una relación lineal debemos tomar logaritmos en base 10 de las concentraciones de ion plomo(II). A continuación representamos una gráfica (con una recta de ajuste) con el  $\log_{10}$  de la concentración de ion plomo(II) sobre el eje x, ya que se trata de la variable independiente (Figura 11.44). Fíjate en la extensión de las escalas para poder incluir números negativos. El corte con el eje y de la recta de extrapolación nos da el valor del voltaje de la pila en condiciones normales, cuando todas las concentraciones iónicas son de  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

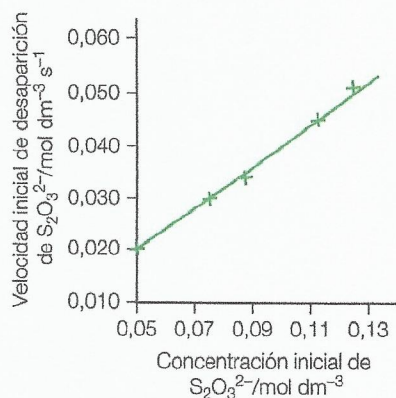


### Producción e interpretación de rectas o curvas de ajuste a partir de puntos experimentales y evaluación de la pertinencia de considerar una función lineal

Un estudiante ha realizado un experimento para investigar la descomposición del tiosulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , en una disolución ácida diluida. En cada ensayo, el estudiante ha mezclado una concentración distinta de tiosulfato de sodio con ácido clorhídrico a temperatura constante y ha determinado la velocidad de desaparición de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac})$ .

Ensayo	Concentración inicial de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ac})/\text{mol dm}^{-3}$	Velocidad inicial de desaparición de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac})/\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
1	0,051	0,020
2	0,076	0,030
3	0,089	0,034
4	0,113	0,045
5	0,126	0,051





■ **Figura 11.45** Gráfica de la velocidad inicial de desaparición en función de la concentración inicial de iones tiosulfato

La concentración inicial de disolución de tiosulfato de sodio es la variable independiente porque es la que ha variado durante el experimento, por tanto, la representamos sobre la horizontal o eje x. La velocidad de desaparición de tiosulfato de sodio es una medida y varía porque así lo hace la variable independiente. Es, por tanto, la variable dependiente y en consecuencia la representamos sobre la vertical o eje y.

En la Figura 11.45 podemos ver una gráfica lineal a la que hemos añadido una recta de ajuste. Los datos experimentales muestran una cierta «dispersión» respecto a la recta, que tiene su origen en los errores experimentales. En este caso podemos considerar la pertinencia de una función lineal porque la teoría cinética predice una relación lineal.

- 12 En el ámbito de la química existen diversas relaciones importantes de naturaleza exponencial, como por ejemplo la relación entre la presión de vapor y la temperatura. La presión de vapor es la presión de gas producida cuando un líquido alcanza el equilibrio en el interior de un recipiente sellado (sistema cerrado). Representa gráficamente los datos siguientes utilizando el programa Excel y añade una línea de tendencia para una función exponencial.

Presión de vapor saturado/mm Hg	Temperatura/°C
4,6	0
5,3	2
6,1	4
7,0	6
8,0	8
9,2	10
10,5	12
11,9	14
13,5	16
15,0	18
17,0	20
19,0	22
22,5	24



- 13 Las enzimas (véase el Capítulo 23 en la página web que acompaña a este libro) exhiben cinética de saturación. Cuando la concentración de sustrato es elevada, se dice que la enzima está saturada respecto al sustrato. Cuando la concentración de sustrato es baja, la actividad enzimática respecto al sustrato es de primer orden, pero pasa a ser casi de orden cero cuando la concentración de sustrato aumenta. Representa gráficamente los siguientes datos de cinética enzimática y utiliza una función logarítmica para representar una hipérbola con la concentración de sustrato en el eje x y la velocidad o actividad enzimática en el eje y. Extrapolas la curva para estimar la velocidad o actividad enzimática máxima.

Concentración de sustrato/ $\mu\text{mol dm}^{-3}$	Cantidad de producto formado/ nanomoles por minuto
25	8,20
50	12,86
75	15,51
100	17,95
150	20,02
200	22,64

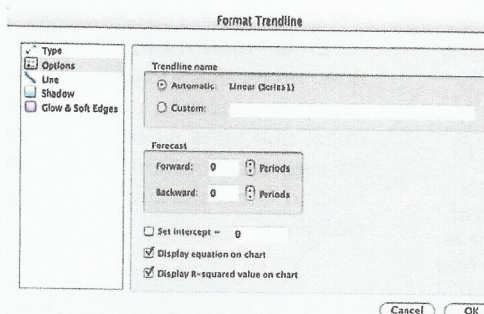


## Naturaleza de la ciencia

**El concepto de correlación se puede verificar en experimentos cuyos resultados se pueden representar gráficamente**

Podemos generar fácilmente una recta de ajuste con el programa Excel mediante la función «añadir línea de tendencia» (Figura 11.46). Esta herramienta ofrece un rápido test de la linealidad de nuestros datos de calibración y también nos permite visualizar tanto la ecuación de la recta de ajuste como el coeficiente de correlación, determinados mediante la técnica matemática del análisis de regresión lineal.

■ **Figura 11.46**  
Añadir una línea  
de tendencia con el  
programa Excel



El coeficiente de correlación lineal,  $R$ , es una medida de la cercanía entre los puntos experimentales y la recta. Si el coeficiente de correlación es  $\pm 1$ , el ajuste lineal es perfecto y la recta describe los datos de forma exacta. Un valor de  $R$  igual a 0 indica que no existe correlación lineal y, por tanto, la recta de ajuste no describe los datos en absoluto. Lo deseable es que el valor de  $R$  esté cerca de  $\pm 1$ . El signo de  $R$  indica la pendiente de la recta de regresión. Con frecuencia se mide también el cuadrado del coeficiente de correlación ( $R^2$ ).

- 14 Introduce los siguientes datos de calibración espectroscópicos en el programa Excel y represéntalos gráficamente (insertar diagrama de dispersión XY) y después añade una recta de ajuste (primero obtener el diagrama y después añadir línea de tendencia). Visualiza en el gráfico la ecuación de la recta y el valor  $R^2$ .

Intensidad de emisión/unidades arbitrarias	Concentración/picogramos por centímetro cúbico
2,2	0,0
5,1	2,0
9,1	4,0
12,7	6,0
17,4	8,0
21,1	10,0
24,8	12,0

En química existen muchas relaciones no lineales, entre las que se encuentran las curvas siguientes: exponenciales (por ejemplo, velocidad y constante de velocidad en función de la temperatura), hipérbolas o curvas logarítmicas (cinética de reacción y curvas de valoración) y parábolas (por ejemplo, una representación de la presión en función del volumen a temperatura constante).

- 15 Busca en internet datos anuales sobre temperaturas globales y niveles atmosféricos globales de dióxido de carbono. Los siguientes sitios web te pueden resultar útiles:  
Scripps Oceanic Institute en Mauna Loa: [http://scrippsco2.ucsd.edu/data/in\\_situ\\_co2/monthly\\_mlo.csv](http://scrippsco2.ucsd.edu/data/in_situ_co2/monthly_mlo.csv)  
NASA: [http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs\\_v3/](http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/)
- 16 Dibuja una gráfica dual en la que se representen la temperatura global y los niveles atmosféricos globales de dióxido de carbono sobre el eje vertical en función del año. Comenta la gráfica y analiza si existe alguna correlación visual entre las dos variables. Cuando consideres la posibilidad de existencia de una relación causal entre las variables, ten en cuenta tanto los procesos naturales como las actividades humanas.

## 11.3 Identificación espectroscópica de compuestos orgánicos

*Las técnicas analíticas se pueden emplear para determinar la estructura de un compuesto, analizar la composición de una sustancia o determinar la pureza de un compuesto. Las técnicas espectroscópicas se utilizan en la identificación estructural de los compuestos orgánicos e inorgánicos*

### ■ Índice de deficiencia de hidrógeno

Los químicos pueden obtener información sobre la estructura de un compuesto a partir de su fórmula molecular sin necesidad de recurrir al análisis de una resonancia magnética nuclear (RMN)



o de un espectro de infrarrojos (IR). Uno de los métodos empleados para ello es el estudio del índice de deficiencia de hidrógeno (IDH), que permite a los químicos determinar el grado de insaturación, es decir, el número de enlaces dobles carbono-carbono (enlaces  $\pi$ ) o los anillos que contiene una molécula, o ambos.

Si utilizamos las fórmulas generales de los alcanos ( $C_nH_{2n+2}$ ) y de los alquenos/cicloalcanos ( $C_nH_{2n}$ ), obtenemos una diferencia de átomos de hidrógeno igual a 2, dado el mismo número de átomos de carbono ( $n$ ). La división entre dos de la diferencia de átomos de hidrógeno nos da un valor del índice de deficiencia de hidrógeno o índice de insaturación igual a 1. Este índice nos proporciona la información de que la molécula contiene un enlace doble o un anillo.

Para determinar el índice de deficiencia de hidrógeno de un compuesto podemos seguir las etapas que se muestran a continuación y en las que se toma como ejemplo el compuesto  $C_5H_3ClN_4$ .

- 1 Determinamos la fórmula del hidrocarburo acíclico, saturado, que contiene el mismo número de átomos de carbono que el compuesto que estamos considerando:



- 2 Ajustamos la fórmula de la etapa 1 para el elemento o elementos presente(s) en el compuesto que estamos considerando. Para cada grupo de 15 átomos, añadir un átomo de H y para cada grupo de 17 átomos, eliminar un átomo de H. Para los grupos de 16 átomos no hace falta realizar ningún cambio.

Añadimos 4 átomos de N, por tanto añadimos 4 átomos de H:  $C_5H_{16}N_4$

Añadimos 1 átomo de Cl, por tanto eliminamos un átomo de H:  $C_5H_{15}ClN_4$

- 3 Determinamos la diferencia de átomos de hidrógeno entre la fórmula real del compuesto y la de la etapa 2:

$$15 - 3 = 12$$

- 4 Dividimos la diferencia de átomos de hidrógeno entre 2:

$$12 \div 2 = 6$$

El índice de deficiencia de hidrógeno es 6.



### Determinación del IDH a partir de una fórmula molecular

Para determinar el IDH podemos seguir las etapas descritas anteriormente o bien aplicar la siguiente fórmula general:

$$IDH = 0,5 \times [2c + 2 - h - x + n]$$

que se aplica a la fórmula molecular genérica  $C_cH_hN_nO_oX_x$ .

#### Ejemplo resuelto

Determina el IDH a partir de las fórmulas moleculares siguientes:

- a**  $C_6H_{10}$     **b**  $C_6H_6$     **c**  $C_4H_8O$     **d**  $C_4H_9N$     **e**  $C_2Cl_2$     **f**  $C_7H_7NO$

**a** IDH = 2, porque  $\frac{1}{2}[(2 \times 6) + 2 - 10] = 2$

**b** IDH = 4, porque  $\frac{1}{2}[(2 \times 6) + 2 - 6] = 4$

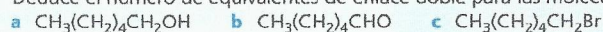
**c** IDH = 1, porque  $\frac{1}{2}[(2 \times 4) + 2 - 8] = 1$

**d** IDH = 1, porque  $\frac{1}{2}[(2 \times 4) + 2 - 9 + 1] = 1$

**e** IDH = 2, porque  $\frac{1}{2}[(2 \times 2) + 2 - 2] = 2$

**f** IDH = 5, porque  $7 + 1 - 3,5 + 0,5 = 5$

- 17 Deduce el número de equivalentes de enlace doble para las moléculas siguientes:



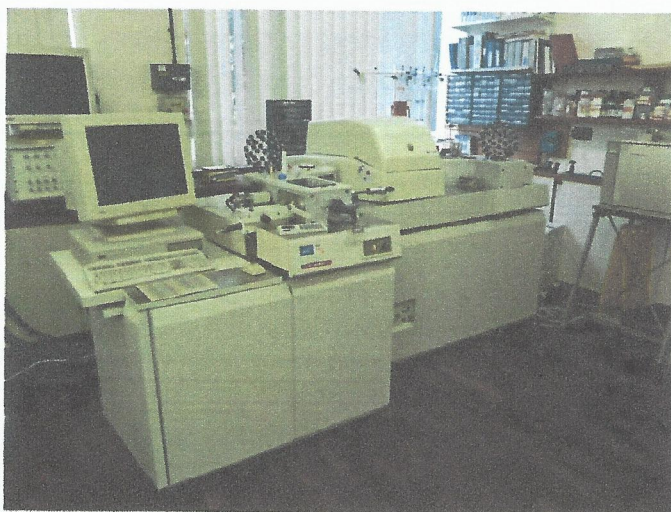


## ■ Técnicas analíticas

En química analítica se utilizan diversas técnicas e instrumentos para obtener información sobre las sustancias químicas. El **análisis cualitativo** es la identificación de los elementos y los compuestos presentes en una muestra. El **análisis cuantitativo** es la determinación de las cantidades de elementos o compuestos presentes en una mezcla y se emplea a menudo para asegurar que los niveles de contaminantes se encuentran por debajo de unos niveles específicos. El análisis estructural consiste en la determinación de la estructura de moléculas y materiales, y en la identificación de los grupos funcionales.

Las técnicas analíticas que se emplean en el análisis cualitativo incluyen las pruebas de coloración de la llama (Capítulo 2) y las reacciones de precipitación (Capítulos 3 y 13). Las técnicas analíticas que se emplean en el análisis cuantitativo incluyen las valoraciones (Capítulo 1), la espectroscopia de emisión con fuente de plasma con acoplamiento inductivo (ICP, por sus siglas en inglés) (Capítulo 22 en la página web que acompaña a este libro), la espectroscopia ultravioleta-visible (Capítulo 23 en la página web que acompaña a este libro), la espectroscopia infrarroja (IR) y diversas técnicas de cromatografía (Capítulo 23). Las técnicas analíticas que se emplean en el análisis estructural incluyen la RMN, la espectroscopia IR, la espectrometría de masas y la espectroscopia ultravioleta-visible. Entre las áreas de estudio que emplean técnicas analíticas podemos destacar estas importantes áreas:

- **Monitorización y control de contaminantes** La presencia de metales pesados (por ejemplo plomo, cadmio y mercurio), sustancias químicas orgánicas (por ejemplo, los bifenilos policlorados (PCB, por sus siglas en inglés)) y las emisiones de gases de los tubos de escape de los vehículos (hidrocarburos poliaromáticos (PAH, por sus siglas en inglés)) es una amenaza para la salud que debe ser monitorizada mediante métodos de análisis exactos. Los contaminantes atmosféricos también deben ser monitorizados.
- **Estudios clínicos y biológicos** Los niveles de importantes nutrientes y minerales, como los iones sodio y potasio, las moléculas producidas de forma natural (por ejemplo, el colesterol) y los fármacos presentes en los fluidos corporales de los pacientes deben ser medidos y monitorizados.
- **Estudios geológicos** El valor comercial de menas y minerales (Capítulo 22 en la página web que acompaña a este libro) viene determinado por los niveles de unos metales o compuestos metálicos concretos.
- **Descubrimiento de fármacos** La estructura de los fármacos recientemente sintetizados (Capítulo 25 de la página web que acompaña a este libro) se confirma empleando diversas técnicas espectroscópicas, entre otras técnicas.
- **Calidad alimentaria** Las muestras de alimentos se analizan de forma regular para detectar la presencia de contaminantes, microorganismos patógenos o toxinas. También se analizan para verificar que no se exceden los niveles de aditivos legalmente permitidos y que no contienen pesticidas.



■ Figura 11.47 Espectrómetro de masas

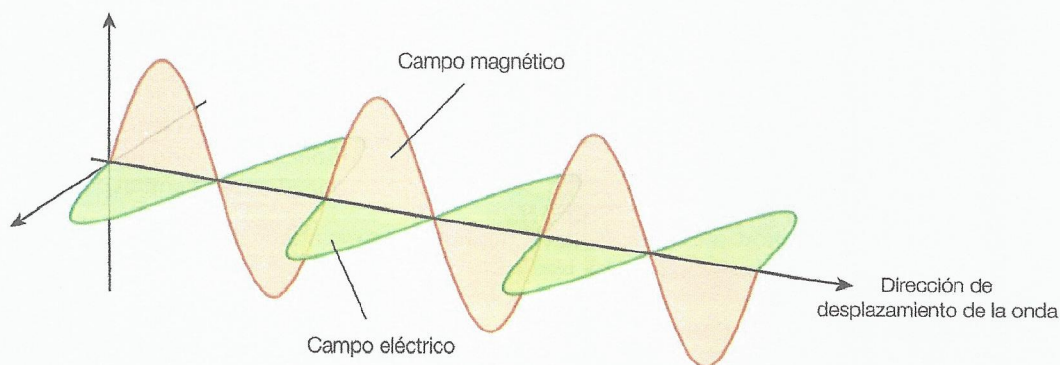
En el caso de las moléculas complejas a menudo es necesario emplear diversas técnicas analíticas, ya sea de forma individual o en combinación. En el caso de las moléculas orgánicas, la espectroscopia infrarroja solo permite identificar la presencia (o la probable ausencia) de grupos funcionales y hace falta recurrir a la resonancia magnética nuclear y a la espectroscopia de masas (Figura 11.47) para establecer la estructura.

## ■ El espectro electromagnético

Las ondas electromagnéticas son ondas transversales constituidas por campos eléctricos y magnéticos que oscilan perpendicularmente entre sí y con la dirección en la que viaja la onda (Figura 11.48). Las ondas electromagnéticas exhiben todas las propiedades comunes a las ondas: pueden experimentar reflexión, refracción y difracción, y pueden ser polarizadas por el hecho de ser ondas transversales (Capítulo 20). En el vacío todas las ondas electromagnéticas viajan a la misma velocidad ( $c$ ),  $3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ .



■ **Figura 11.48**  
Una onda  
electromagnética

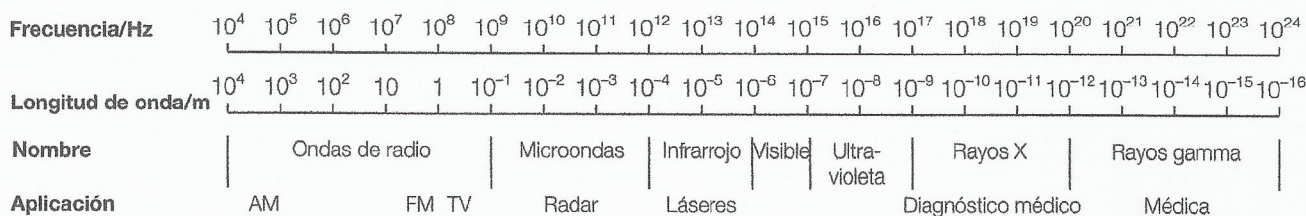


**18** Calcula la frecuencia (en hercios) de una onda de radio con una longitud de onda de 1515 metros. La velocidad de la luz (en el vacío) es de  $3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ . (El hercio es una unidad de frecuencia que equivale a un ciclo (una onda completa) por segundo.)

La longitud de onda ( $\lambda$ ) y la frecuencia ( $\nu$ ) están relacionadas *inversamente* mediante la siguiente expresión:

$$\lambda \nu = c$$

Fíjate en que cuanto *más corta* es la longitud de onda, *mayor* es la frecuencia de la radiación. El espectro electromagnético se divide en distintas regiones según la frecuencia y la longitud de onda de la radiación (Figura 11.49), pero cabe destacar que entre estas regiones no hay fronteras claras.



■ **Figura 11.49** El espectro electromagnético

Según la teoría cuántica, un haz de radiación electromagnética de frecuencia  $\nu$  está formado por un chorro de fotones de energía individual  $E$ :

$$E = h\nu$$

donde  $h$  representa la constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ).

Por tanto, un fotón de radiación electromagnética de alta frecuencia es más energético que uno de baja frecuencia.

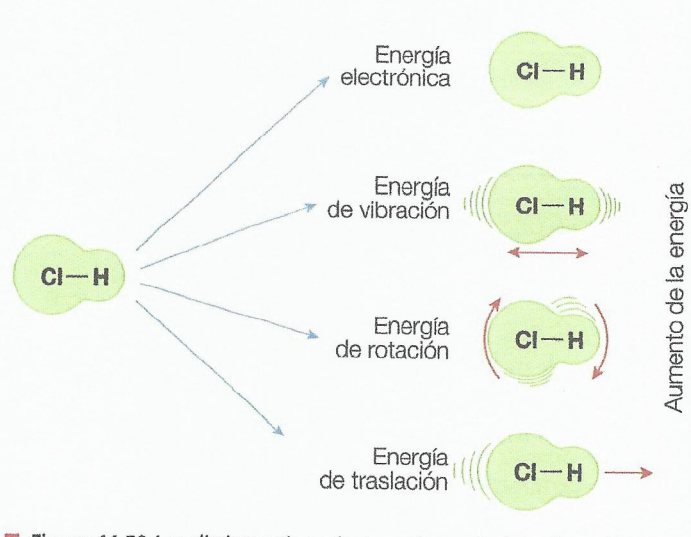
**19** Calcula la energía de un fotón de radiación electromagnética con una frecuencia de  $4,60 \times 10^9 \text{ Hz}$ . Calcula la energía de un mol de estos fotones. (La constante de Planck es  $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$  y la constante de Avogadro es  $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .)

## ■ Interacción de la radiación con la materia

Cuando la radiación electromagnética interactúa con sustancias covalentes simples, la energía se transfiere a las moléculas y estas absorben energía, que puede a su vez provocar diversos cambios. Los cambios que tienen lugar dependen de la sustancia química y de la cantidad de energía electromagnética involucrada. La energía de una molécula está asociada a varios aspectos distintos de su comportamiento:

- energía asociada a la traslación (la molécula se desplaza de una posición a otra)
- energía asociada a la rotación (de la molécula en bloque o de enlaces concretos situados en su interior)
- energía asociada a la vibración de los enlaces covalentes (Capítulo 4)
- energía potencial asociada a los electrones en los niveles de energía (Capítulo 2).





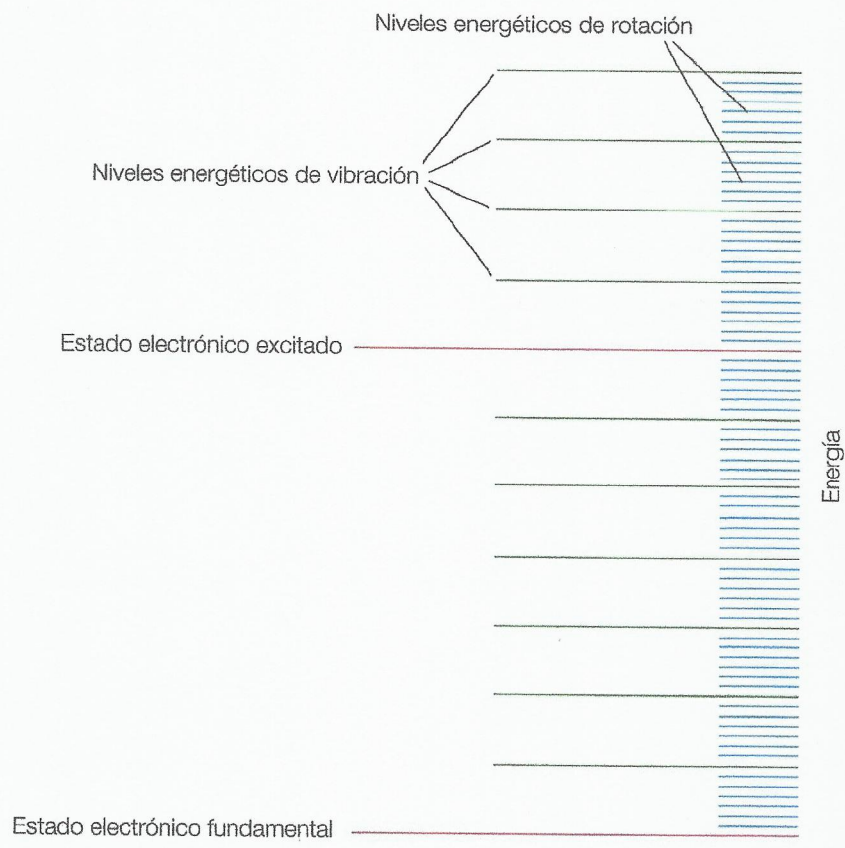
■ **Figura 11.50** Los distintos tipos de energía asociados a la molécula de cloruro de hidrógeno

Estos tipos distintos de energía y las variaciones asociadas comportan diferentes cantidades de energía. Por ejemplo, la vibración de los enlaces de una molécula comporta más cantidad de energía que la rotación de la molécula en bloque. La energía necesaria aumenta según el orden general que se muestra en la Figura 11.50.

La energía potencial que poseen los electrones de átomos y moléculas, las energías de vibración y de rotación de las moléculas, y la energía cinética de las partículas en movimiento están todas ellas cuantizadas, es decir, solo pueden tomar ciertos valores definidos. Todos estos tipos de energía contienen niveles energéticos distintos separados por espaciados energéticos o diferencias entre estos niveles energéticos fijos (Figura 11.51).

Si un átomo o una molécula se encuentra en su estado fundamental (estado de menor energía) y adquiere energía (electrónica, de vibración o de rotación) equivalente a la diferencia entre dos niveles energéticos, asciende a un nivel energético superior y se dice entonces que el átomo o la molécula se encuentra en un estado excitado. La espectroscopia es la rama de la química que estudia la absorción o la emisión de energía de los átomos y las moléculas. Las variaciones de energía pueden revelar información valiosa sobre la estructura electrónica y atómica de las moléculas.

■ **Figura 11.51**  
Niveles energéticos electrónicos, de vibración y de rotación de una molécula





## ■ Tipos de espectroscopia

Las diferentes regiones del espectro electromagnético constituyen la base de los distintos tipos de espectroscopia, del estudio de la interacción de la materia con la radiación electromagnética y de las diversas técnicas empleadas para identificar las estructuras de las sustancias iónicas y moleculares.

### Rayos X

Los rayos X atómicos son emitidos durante las transiciones electrónicas hacia las capas atómicas más internas y poseen energías características que están relacionadas con el número atómico, de manera que a cada elemento le corresponde su espectro de rayos X característico. Los sólidos cristalinos difractan los rayos X y el diagrama de difracción se puede utilizar para determinar las distancias y los ángulos de enlace de una estructura molecular. La difracción de rayos X también se puede utilizar para estudiar sustancias iónicas y constituye la base de la cristalografía de rayos X.

### Radiación ultravioleta-visible

La radiación de las regiones ultravioleta y visible da lugar a las transiciones electrónicas en las moléculas, en las que frecuentemente participan electrones pi. En consecuencia, este tipo de espectroscopia proporciona información sobre las energías de los orbitales moleculares de una molécula o los orbitales atómicos de un átomo o un ion.

### Radiación infrarroja

La radiación infrarroja provoca que ciertos enlaces, particularmente los no polares, vibren y experimenten estiramiento y flexión, lo que informa sobre los grupos funcionales presentes y es la base de la espectroscopia infrarroja. También puede informar sobre la fortaleza del enlace.

### Microondas

Las microondas provocan rotaciones en las moléculas polares y pueden dar información sobre las longitudes de los enlaces, las estructuras geométricas y los momentos dipolares.

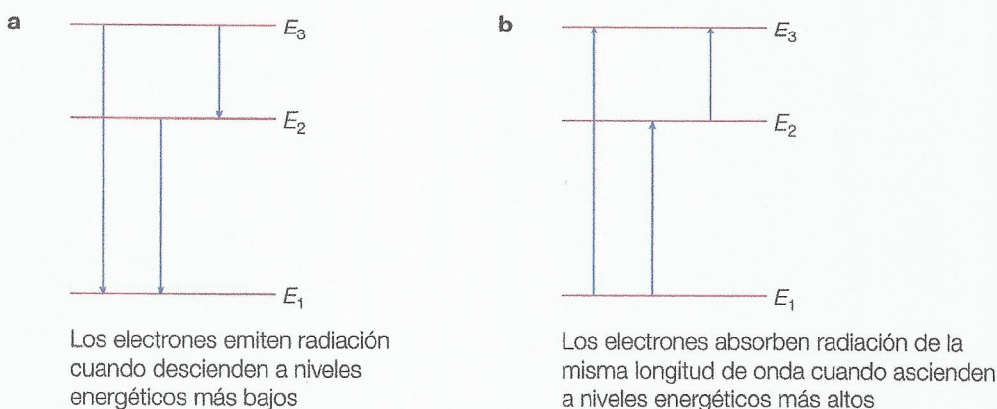
### Ondas de radio

Las ondas de radio pueden provocar transiciones nucleares en presencia de un campo magnético intenso porque las ondas de radio de determinadas frecuencias pueden ser absorbidas por determinados núcleos y, como consecuencia, el estado de espín nuclear puede variar. La RMN se basa en este principio y permite deducir información sobre las proporciones relativas de los distintos entornos atómicos, lo que lleva a la obtención de información estructural sobre las moléculas.

## ■ Espectroscopia de emisión y de absorción

En la **espectroscopia de emisión**, una molécula o un átomo experimenta una transición desde un estado de mayor energía ( $E_2$ ) a un estado de menor energía ( $E_1$ ) y emite la diferencia de energía en forma de fotón. En la **espectroscopia de absorción**, una molécula o un átomo experimenta una transición desde un estado de menor energía ( $E_1$ ) a un estado de mayor energía ( $E_2$ ) mediante la absorción de un fotón (Figura 11.52). La absorción de radiación electromagnética (de una única frecuencia) se monitoriza a lo largo de un intervalo de frecuencias.

■ **Figura 11.52**  
Relación entre **a** la  
emisión y **b** la absorción  
para las mismas  
transiciones



La energía,  $h\nu$ , del fotón emitido o absorbido y, por tanto, la frecuencia,  $\nu$ , de la radiación electromagnética emitida o absorbida, viene dada por la siguiente relación:

$$h\nu = E_2 - E_1$$



La espectroscopia de absorción se emplea de forma más generalizada que la de emisión. La RMN, la espectroscopia de infrarrojos (IR) y la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS) son todas ellas formas de espectroscopia de absorción.

### Enlace con la teoría del conocimiento

*Las ondas electromagnéticas pueden transmitir información más allá de nuestras percepciones sensoriales. ¿Cuáles son las limitaciones que presenta la percepción sensorial como método de conocimiento?*

Los sentidos humanos poseen un radio de alcance determinado y solo pueden detectar la radiación electromagnética de la región visible del espectro electromagnético, que constituye una proporción muy pequeña de la totalidad del espectro. Existen sentidos que los seres humanos no poseen (p. ej. la localización por el eco que emplean los murciélagos y los delfines) y otros sentidos pueden estar limitados en comparación con otros animales (p.ej. no podemos ver tan bien como las águilas u oler tan bien como lo hacen los perros).

Uno de los enfoques filosóficos sobre la percepción sensorial consiste en pensar que percibimos directamente el mundo físico tal como es. Vemos colores, por ejemplo, porque el mundo es coloreado. Esta actitud filosófica se denomina realismo ingenuo y no concuerda con el pensamiento biológico y filosófico.

Aunque los objetos nos puedan parecer coloreados, nuestra experiencia del color es meramente representativa de las propiedades superficiales de los objetos; la propiedad física de reflejar determinadas longitudes de onda o frecuencias de la luz y el color azul tal y como lo experimentamos son dos temas muy distintos.

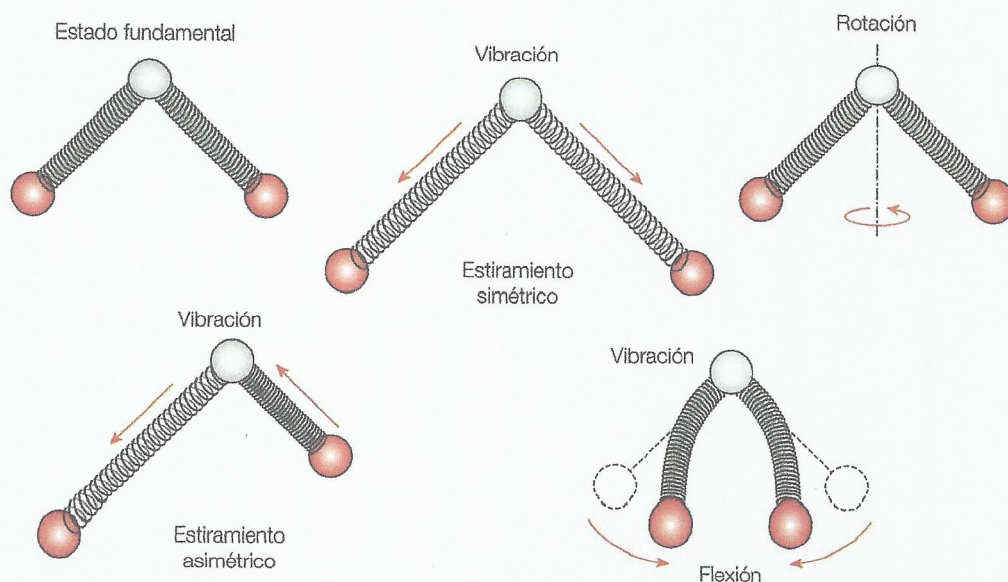
Esto último ha llevado a la idea de realismo representativo, que propone que la percepción no es un proceso pasivo y que no solo recibimos información sobre el mundo físico a través de nuestros sentidos. Por el contrario, nuestro cerebro participa de forma activa en la percepción sensorial suministrando gran parte del contenido de nuestras experiencias. Los sentidos nos ofrecen información limitada y fragmentaria, que el cerebro completa. La interpretación involuntaria está presente, por tanto, incluso en el reconocimiento de lo que percibimos. Nuestras observaciones se ven influidas por las categorías y la clasificación del lenguaje científico, de igual modo que nuestros lenguajes se ven influidos por nuestras observaciones del mundo. Nuestras capacidades de percepción sensorial son selectivas y dependen de diversos factores psicológicos, pudiendo ser objeto de engaño, como se demuestra mediante los espejismos y las ilusiones ópticas.

La percepción sensorial nos proporciona un contacto con el mundo físico muy incompleto, limitado e imperfecto, pero constituye la base de todo conocimiento sobre el mundo físico.

## ■ Espectroscopia de infrarrojos

La radiación infrarroja no es lo bastante energética para provocar el ascenso de los electrones, pero puede producir un aumento de la energía de vibración de los enlaces moleculares. Los enlaces que conectan los átomos se comportan como diminutos muelles y se puede considerar que vibran a una frecuencia característica (Figura 11.53) que viene determinada por la fortaleza del enlace y las masas de los átomos. La espectroscopia de infrarrojos se emplea para identificar grupos funcionales presentes en una molécula y para identificar sustancias. Esta información se suele combinar con la obtenida a partir de otras técnicas para identificar la estructura de la molécula. Si el espectro de infrarrojos de la molécula ya está registrado, se puede utilizar para identificar directamente la molécula.

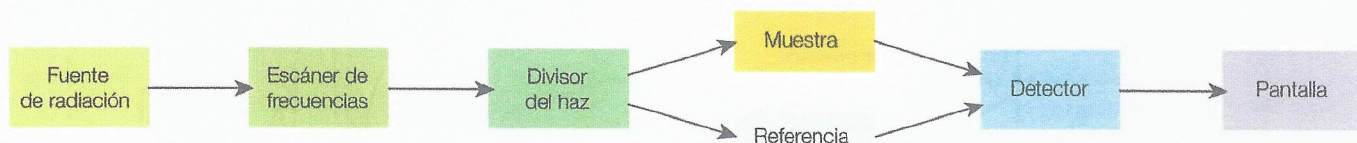
■ **Figura 11.53**  
Movimientos de vibración  
y de rotación de una  
molécula triatómica





## El espectrómetro de infrarrojos

Un espectrómetro de infrarrojos mide el grado de absorción de la radiación infrarroja con un rango determinado de frecuencias por parte de una muestra. En la Figura 11.54 podemos ver un diagrama esquemático de un espectrómetro de infrarrojos.



■ **Figura 11.54** Principio de un espectrómetro de infrarrojos de doble haz

La fuente produce radiación infrarroja con un grado determinado de frecuencias. Seguidamente, el haz de radiación infrarroja se divide y atraviesa una muestra y una referencia, que es idéntica a la muestra salvo en que la muestra a analizar no está presente. Las intensidades relativas de las bandas del haz que salen del compartimento donde está la muestra se comparan en el detector con las que salen del compartimento donde está la referencia. Las diferencias entre estas intensidades relativas tienen su origen en la radiación infrarroja absorbida por la muestra. Los resultados, en forma de espectro de infrarrojos, se pueden visualizar en una pantalla, un registrador de gráficos o un monitor de ordenador.

## Interpretación de los espectros de infrarrojos

Determinados enlaces muestran frecuencias de absorción características. La frecuencia real varía muy poco entre las moléculas, de modo que las bandas de vibración se encuentran en una región del espectro de infrarrojos y no en una frecuencia concreta. En la Tabla 11.3 se muestran algunas frecuencias características.

■ **Tabla 11.13**  
Rangos característicos de la absorción infrarroja debida a las vibraciones de estiramiento de las moléculas orgánicas

Enlace	Moléculas orgánicas	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad
C-I	yodolcanos	490–620	fuerte
C-Br	bromoalcanos	500–600	fuerte
C-Cl	cloroalcanos	600–800	fuerte
C-F	fluoroalcanos	1 000–1 400	fuerte
C-O	alcoholes, ésteres, éteres	1 050–1 410	fuerte
C=C	alquenos	1 620–1 680	media-débil; bandas múltiples fuertes
C=O	aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres	1 700–1 750	fuerte
C≡C	alquinos	2 100–2 260	variable
O-H	enlaces de hidrógeno en ácidos carboxílicos	2 500–3 000	fuerte, muy extensos
C-H	alcanos, alquenos, arenos	2 850–3 090	fuerte
O-H	enlace de hidrógeno en alcoholes y fenoles	3 200–3 600	fuerte, extensos
N-H	aminas primarias	3 300–3 500	media, dos bandas

Podemos encontrar la misma tabla (Tabla 26) en la página 25 del *Apéndice de datos de Química IB*.

Existen dos aplicaciones principales de los espectros de infrarrojos:

- la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula orgánica
- la identificación de la molécula (porque cada molécula posee un espectro de infrarrojos único).

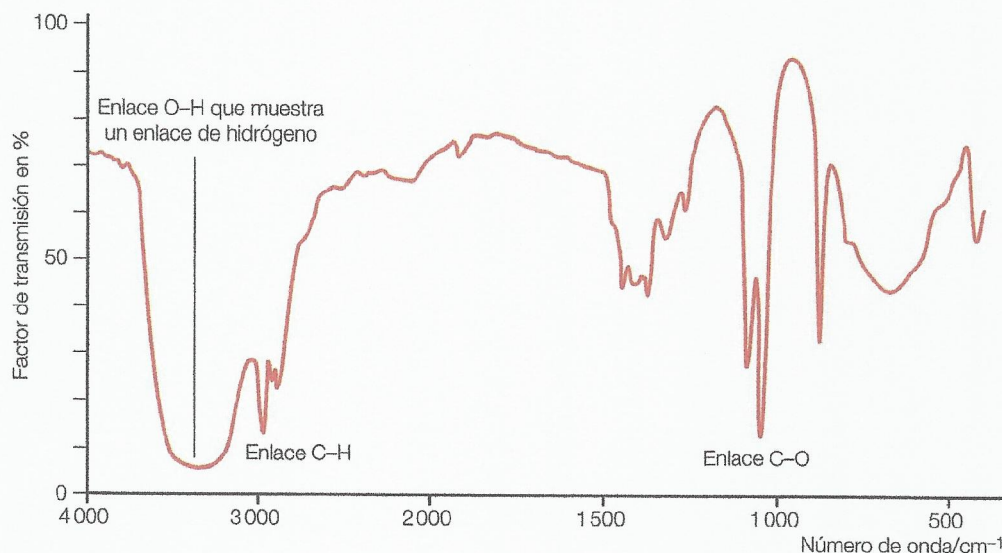
La comparación de un espectro de infrarrojos con los de las bases de datos permite a los químicos identificar una sustancia o evaluar su pureza.

En la Figura 11.55 se representa el espectro de infrarrojos del etanol. En el eje vertical aparece el porcentaje de radiación infrarroja que atraviesa la muestra. Las absorciones se registran en forma de mínimos (no de máximos) de los espectros de absorción. El 100% del factor de transmisión corresponde a la falta de absorción y el 0% corresponde a la absorción total. El factor de transmisión se define como el cociente entre las intensidades del haz emergente y el haz incidente expresado

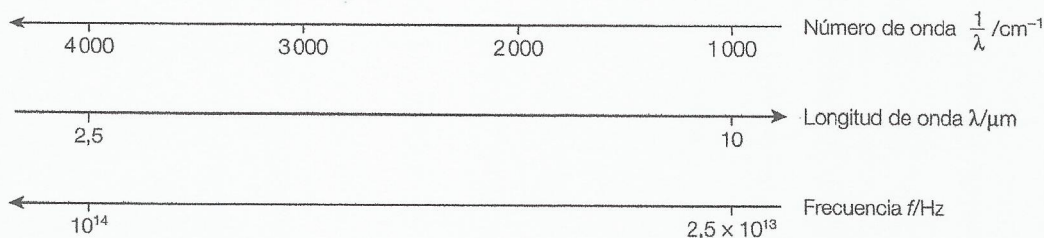


en forma de porcentaje. En la escala horizontal aparece el **número de onda** (Figura 11.56) de la radiación infrarroja. El número de onda es igual al número de longitudes de onda por centímetro y la unidad correspondiente es el recíproco del centímetro,  $\text{cm}^{-1}$ . Los números de onda se utilizan porque las frecuencias infrarrojas son muy grandes y por tanto su uso es incómodo.

■ **Figura 11.55**  
Espectro de infrarrojos del etanol



■ **Figura 11.56**  
Relación entre el número de onda, la longitud de onda y la frecuencia



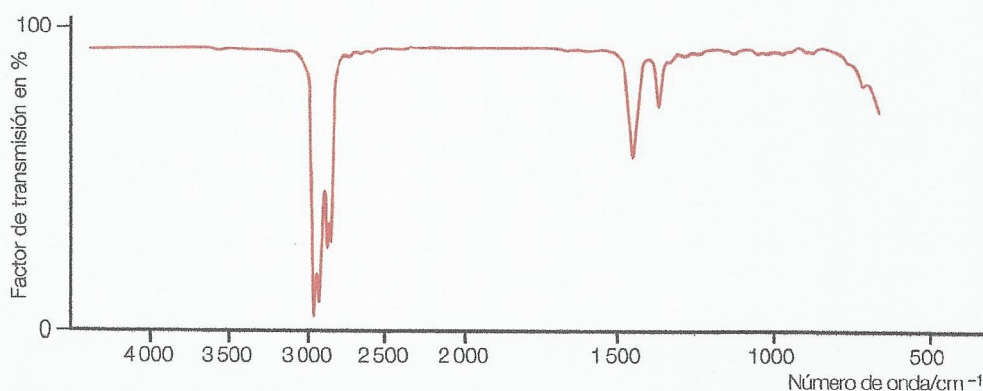
**20** Un fotón de radiación infrarroja tiene una frecuencia de  $5,000 \times 10^{13} \text{ Hz}$ . Calcula su longitud de onda en números de onda. (Velocidad de la luz en el vacío =  $3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ .)

**21** Calcula la frecuencia y la longitud de onda de la radiación electromagnética cuyo número de onda es  $1750 \text{ cm}^{-1}$ .

El espectro de infrarrojos del etanol muestra las vibraciones de estiramiento de los enlaces O–H y C–O. La absorción del enlace O–H es extensa (ancha) como consecuencia del enlace de hidrógeno. La vibración del enlace C–O es de  $1050 \text{ cm}^{-1}$  y la del enlace O–H es de  $3350 \text{ cm}^{-1}$ .

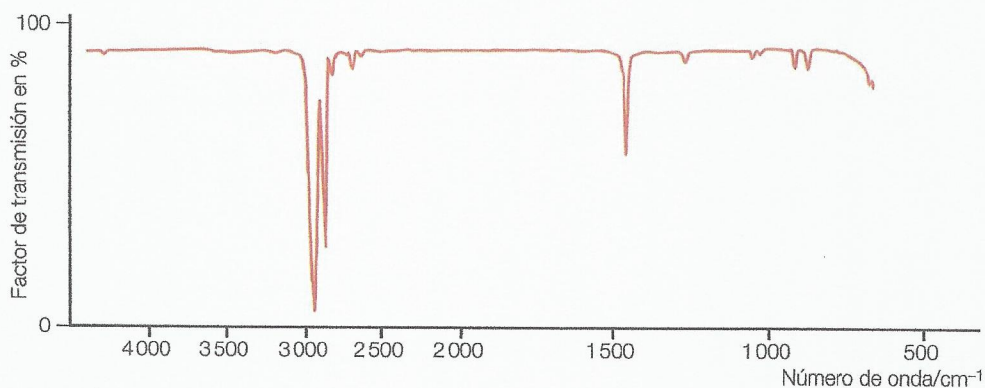
En las Figuras 11.57 a 11.67 se representan los espectros de absorción de diversos compuestos orgánicos. Todos ellos presentan una fuerte absorción en torno a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  debida al enlace carbono-hidrógeno, C–H. El agua y los alcoholes tienen una banda de absorción ancha comprendida entre  $3000$  y  $3500 \text{ cm}^{-1}$  debida a la presencia de un enlace oxígeno-hidrógeno, O–H. Las fuertes absorciones del orden de  $1700 \text{ cm}^{-1}$  del dióxido de carbono, la propanona y el etanoato de etilo se deben a la presencia de un grupo funcional carbonilo,  $>\text{C}=\text{O}$ .

■ **Figura 11.57**  
Espectro de IR del hexano

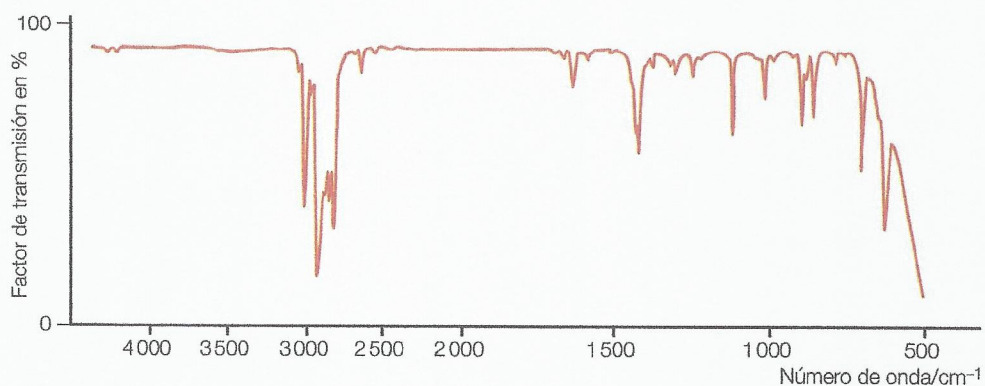




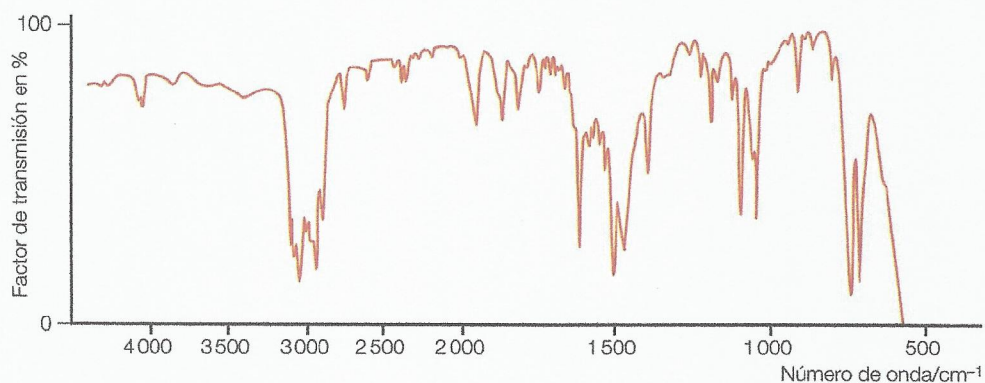
■ **Figura 11.58**  
*Espectro de IR del*  
*ciclohexano*



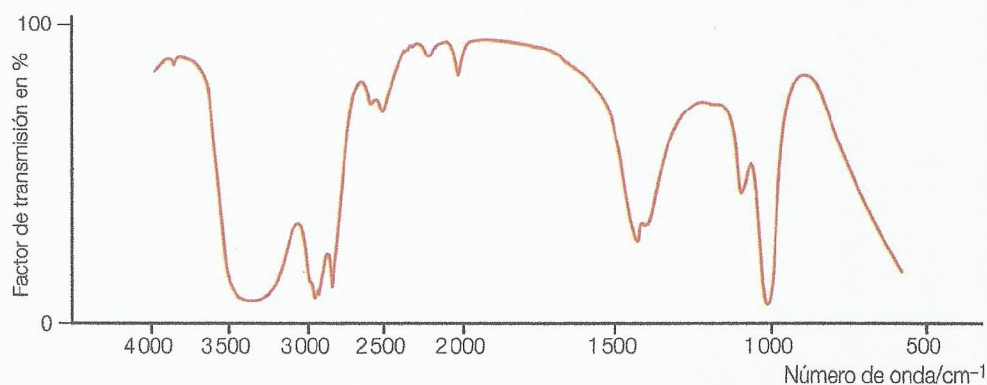
■ **Figura 11.59**  
*Espectro de IR del*  
*ciclohexeno*



■ **Figura 11.60**  
*Espectro de IR del*  
*metilbenceno*

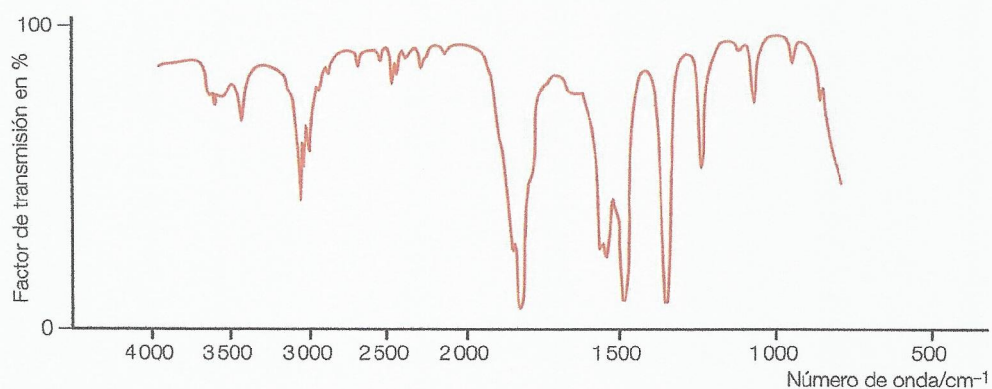


■ **Figura 11.61**  
*Espectro de IR del*  
*metanol*

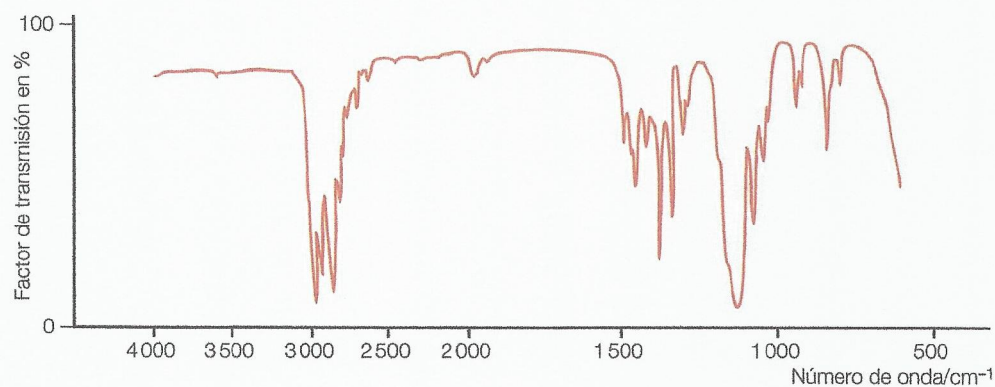




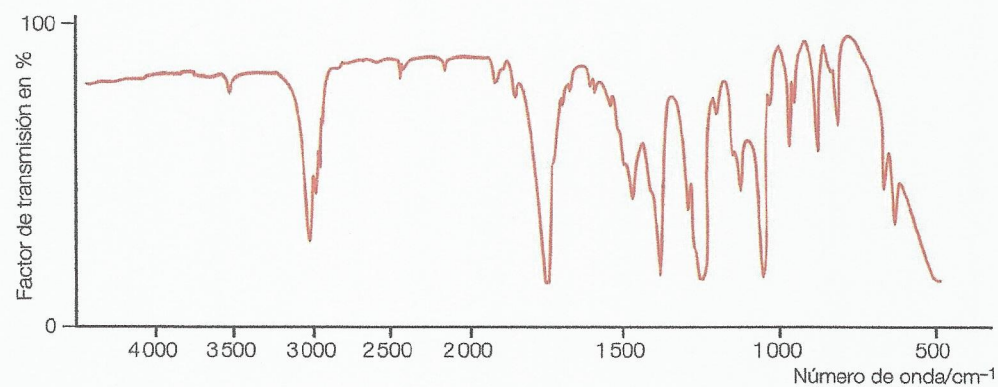
■ Figura 11.62  
Espectro de IR de la  
propanona



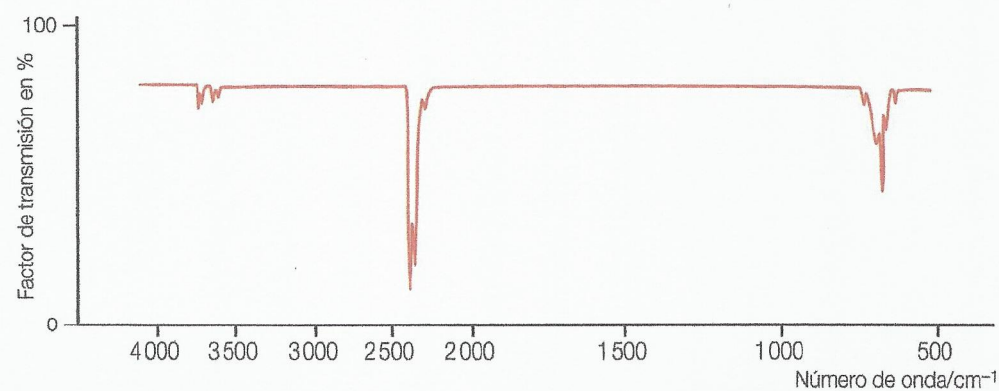
■ Figura 11.63  
Espectro de IR del  
etoxietano



■ Figura 11.64  
Espectro de IR del  
etanoato de etilo

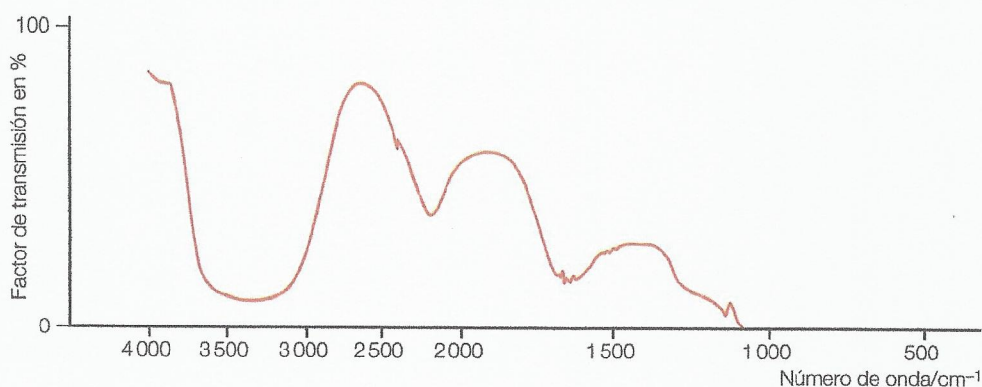


■ Figura 11.65  
Espectro de IR del  
dióxido de carbono

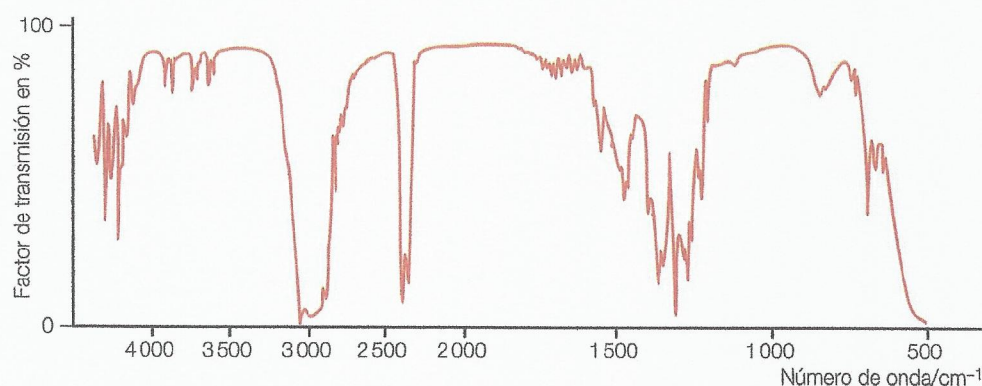




■ **Figura 11.66**  
Espectro de IR del agua



■ **Figura 11.67**  
Espectro de IR del metano



### Aproximación general al análisis de espectros de infrarrojos

- Examina el espectro de izquierda a derecha, empezando en  $4000\text{ cm}^{-1}$ .
- Fíjate en cuáles son las mayores absorciones e intenta relacionarlas con los datos de la Tabla 11.13.
- Fíjate en cualquier ausencia de picos en regiones importantes.
- No intentes igualar todos los picos, especialmente en la región de la huella dactilar.

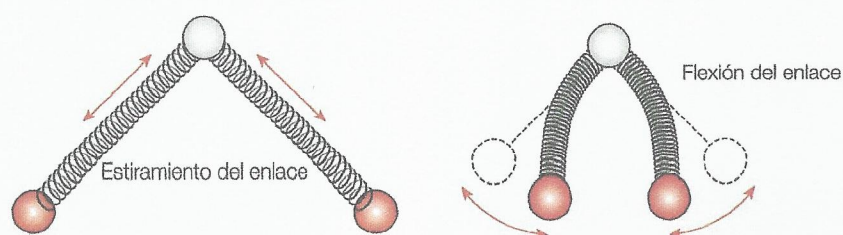
### Región característica del espectro (huella dactilar)

Existen bandas de absorción de enlace características por debajo de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , aunque resultan indicadores menos fiables de enlaces concretos, ya que esta región también contiene bandas de absorción que incluyen vibraciones de la molécula en su totalidad o en parte. Esto último lo podemos observar en los espectros de infrarrojos del hexano y del ciclohexano, muy similares por encima de  $1500\text{ cm}^{-1}$  pero con diferencias significativas para números de onda menores. La parte del espectro situada por debajo de  $1500\text{ cm}^{-1}$  está determinada por la estructura de la molécula, más que por sus enlaces, por lo que se la denomina **región característica del espectro** (huella dactilar), dado que funciona como identificador unívoco.

### Interacción de la radiación IR con las moléculas

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja se pueden producir dos tipos de excitación infrarroja: estiramiento del enlace y flexión del enlace (Figura 11.68). El estiramiento del enlace requiere más energía que la flexión y por ello las absorciones que dan lugar a un estiramiento del enlace requieren radiación con una longitud de onda más corta (mayor frecuencia) que las absorciones que dan lugar a una flexión del enlace.

■ **Figura 11.68**  
Estiramiento y flexión del enlace (también llamados, respectivamente, aleteo y balanceo)







■ **Figura 11.69**  
Estiramiento  
del enlace en la  
molécula de cloro  
(no polar)



■ **Figura 11.70**  
Estiramiento del enlace  
en la molécula de  
cloruro de hidrógeno

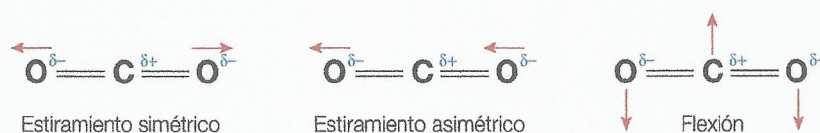
Sin embargo, no toda vibración molecular origina una absorción de infrarrojos. Para que una molécula sea activa en el infrarrojo, debe experimentar una variación del momento dipolar (Capítulo 4), es decir, la distribución de carga eléctrica debe verse alterada. Las moléculas de elementos diatómicos, como el hidrógeno, el oxígeno y los halógenos (Figura 11.69), no experimentan una variación del momento dipolar durante una vibración y, por tanto, no presentan absorción en la región infrarroja del espectro electromagnético. Las moléculas como los haluros de hidrógeno (Figura 11.70), que están formadas por dos átomos *distintos*, presentan un dipolo permanente debido a la diferencia de electronegatividad. Las vibraciones alteran las posiciones de los centros de carga positiva y negativa.

Las moléculas triatómicas tienen varios modos de vibración, algunos de los cuales son activos en el infrarrojo y dan lugar a absorción infrarroja, mientras que otros pueden ser inactivos en el infrarrojo. Solo los modos de vibración que dan lugar a una variación en el momento dipolar total de las moléculas son activos en el infrarrojo.

El dióxido de carbono es una molécula lineal y tiene tres posibles modos de vibración (Figura 11.71). En el estiramiento simétrico, ambos enlaces carbono-oxígeno se alargan a la vez. Los momentos dipolares de los dos enlaces aumentan, pero actúan en sentidos opuestos, de manera que se cancelan vectorialmente. Esto último se puede confirmar a partir del hecho de que el punto medio de la carga negativa siempre coincide con el centro de la carga positiva sobre el carbono. No hay variación en el momento dipolar total de la molécula de dióxido de carbono y, en consecuencia, el estiramiento simétrico es inactivo en el infrarrojo. La capacidad de las moléculas de dióxido de carbono para absorber y volver a emitir radiación infrarroja es lo que hace que el dióxido de carbono sea un gas de efecto invernadero eficaz que atrapa el calor (Capítulo 24 de la página web que acompaña a este libro).

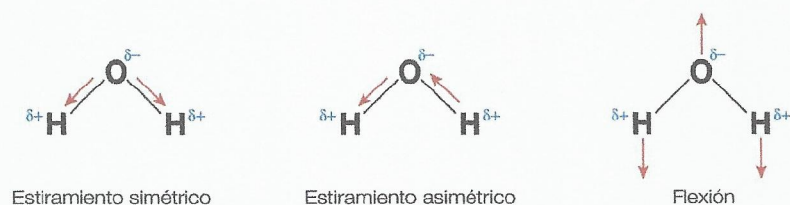


■ **Figura 11.71**  
Vibraciones de  
estiramiento y flexión  
(balanceo) en la molécula  
de dióxido de carbono



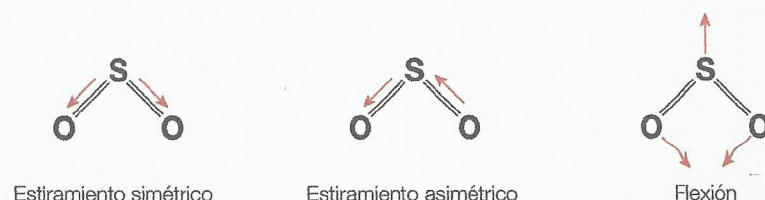
Una molécula de agua (Figura 11.72) presenta modos de vibración similares a los de la molécula de dióxido de carbono. Sin embargo, se trata de una molécula en forma de V y no de una molécula lineal. Todos los modos de vibración de la molécula de agua son activos en el infrarrojo. En una molécula «curvada», las variaciones en el momento dipolar del enlace para el estiramiento simétrico no están en sentidos opuestos y, por tanto, no se cancelan vectorialmente. En consecuencia, existe una variación en el momento dipolar total de la molécula, por lo que se produce absorción en el infrarrojo.

■ **Figura 11.72**  
Vibraciones de  
estiramiento y flexión  
(balanceo) en la molécula  
de agua



En la Figura 11.73 se representan las vibraciones de la molécula de dióxido de azufre. Las moléculas de dióxido de azufre y de dióxido de carbono tienen formas distintas y, por tanto, las vibraciones que provocan variaciones en el momento dipolar también difieren. Los modos vibratorios del dióxido de azufre son similares a los del agua.

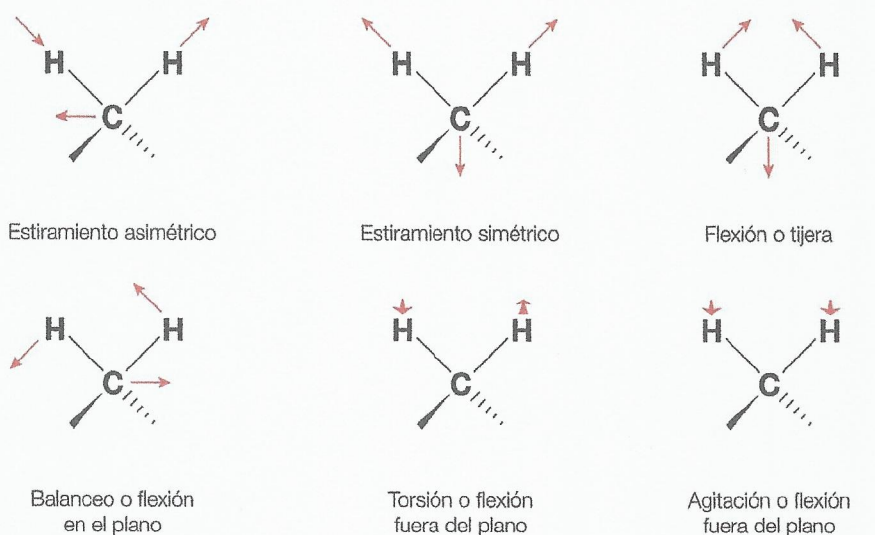
■ **Figura 11.73**  
Vibraciones de  
estiramiento y flexión  
(balanceo) en la molécula  
de dióxido de azufre





El estiramiento y la flexión (balanceo) son los principales modos de vibración, pero la flexión (balanceo) se puede subdividir en tijereteo, aleteo y torsión, como podemos ver en el ejemplo del grupo metileno,  $-\text{CH}_2-$  (Figura 11.74). Los estiramientos simétrico y asimétrico son los únicos modos activos en infrarrojo; todos los demás son inactivos.

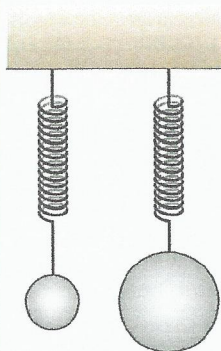
■ **Figura 11.74**  
Vibraciones de estiramiento y flexión (balanceo) en el grupo metileno,  $-\text{CH}_2-$



↓ y ↑ indican un movimiento hacia fuera y hacia dentro del plano del papel, respectivamente

22 Ilustra y explica por qué los grupos amino primarios ( $-\text{NH}_2$ ) exhiben dos bandas de absorción en la región de estiramiento del enlace N-H.

#### Naturaleza de la ciencia



■ **Figura 11.75**  
Dos bolas suspendidas, una más ligera y otra más pesada

#### Modelización de los enlaces covalentes

Los modelos se desarrollan para explicar determinados fenómenos que pueden no ser observables; por ejemplo, la interpretación de los espectros se basa en el modelo de vibración de los enlaces.

Las moléculas se mantienen unidas mediante los electrones situados en orbitales moleculares de enlace (Capítulo 14). La representación de los enlaces covalentes mediante líneas rectas da la impresión de que los enlaces se comportan como varillas rígidas. Sin embargo, desde el punto de vista de la espectroscopia, es más exacto representar los enlaces mediante muelles que conectan los átomos entre sí. Podemos considerar que la vibración de una molécula diatómica se comporta como el estiramiento y la compresión de un muelle, que produce energía potencial. Cuando el muelle se suelta, esta energía se convierte en una fuerza de recuperación que origina una vibración (diríamos oscilación en el caso de un muelle) alrededor de la longitud de equilibrio del muelle. Análogamente, cuando un enlace se estira o se comprime y después se suelta, se produce un movimiento vibratorio.

Las frecuencias de vibración se pueden calcular empleando este modelo simple de «bola y muelle» y aplicando la ley de Hooke para correlacionar la fortaleza del enlace y las masas atómicas. Las frecuencias calculadas mediante este modelo concuerdan frecuentemente con los valores experimentales.

La frecuencia fundamental de la vibración del enlace,  $\nu$ , basada en un sistema que obedece la ley de Hooke se puede relacionar con la masa,  $m$ , mediante la expresión

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \text{ donde } k \text{ es la constante del muelle.}$$

Este principio se puede demostrar de forma cualitativa empleando bolas de diferentes masas y un par de muelles idénticos. Una bola suspendida de un muelle estirado vibra hacia arriba y hacia abajo con una frecuencia característica. Una bola con más masa suspendida del mismo muelle vibra más lentamente (Figura 11.75). Análogamente, la frecuencia de estiramiento del enlace entre dos átomos de una molécula depende también de sus masas.

Este modelo simple de «bola y muelle» para los enlaces covalentes está corroborado por los datos de los enlaces carbono-halógenos (Tabla 11.14). La frecuencia de estiramiento del enlace carbono-halógeno disminuye conforme descendemos por el grupo 17.

■ **Tabla 11.14**  
Frecuencias de estiramiento de los enlaces carbono-halógeno ( $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$ )

Enlace	C-Cl	C-Br	C-I
Frecuencia de estiramiento característica/THz	21	17	15



■ **Tabla 11.15**  
Frecuencias de  
estiramiento de los  
enlaces carbono-  
carbono

Este modelo simple también sugiere que la frecuencia de estiramiento está afectada por la fortaleza del enlace. Cuanto más fuerte es el enlace, más rápidas son las vibraciones, lo cual está corroborado por las frecuencias de estiramiento de los enlaces carbono-carbono (Tabla 11.15).

Enlace	C-C	C=C	C≡C
Frecuencia de estiramiento característica/THz	27	50	65

## Aplicación: Detección a distancia

La detección a distancia se puede definir como la recogida de datos sobre un objeto efectuada a distancia. Los seres humanos y muchos otros tipos de animales llevan a cabo esta tarea con la ayuda de la vista o con los sentidos del olfato o del oído. Los científicos emplean la técnica de la detección a distancia para monitorizar o medir fenómenos que tienen lugar en la Tierra o en su atmósfera. La detección a distancia medioambiental se suele realizar con la ayuda de dispositivos mecánicos conocidos como sensores remotos, unos aparatos que tienen una capacidad muy sofisticada para recibir y registrar información sobre un objeto sin que haya contacto físico con este. Frecuentemente, estos sensores están colocados lejos del objeto de estudio, sobre helicópteros, aviones o satélites. La mayoría de los aparatos de detección registran información sobre un objeto mediante la medida de la transmisión de la energía electromagnética procedente de superficies reflectoras y radiantes. La detección espectroscópica es una de las técnicas más potentes para la determinación de la composición superficial de objetos inaccesibles, como por ejemplo estrellas y planetas.



## Xenobióticos medioambientales

Los xenobióticos medioambientales son sustancias xenobióticas (extrañas, en el sentido de que no son propias de los organismos vivos) con actividad biológica y que se encuentran en forma de contaminantes en el medio ambiente.

Un xenobiótico es una sustancia química que se encuentra en el interior de un organismo y que generalmente no está producida por este organismo de forma natural ni cabe esperar que se encuentre en su interior. Este término también incluye sustancias químicas que están presentes en concentraciones mucho más elevadas de lo normal.

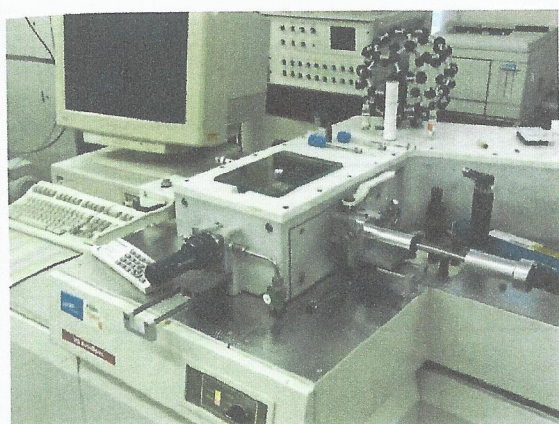
Muchos xenobióticos medioambientales son productos farmacéuticos, como antibióticos, analgésicos, medios de contraste radiológico y fármacos quimioterapéuticos. Estos xenobióticos pueden emitirse al medio ambiente a través de los vertidos de aguas residuales procedentes de hospitales e industrias farmacéuticas.

Una de las fuentes indirectas más comunes de xenobióticos en el medio ambiente es el paso de antibióticos, anestésicos y hormonas de crecimiento procedentes de los animales de granja a la orina y al estiércol. Estos últimos se suelen almacenar en grandes hoyos antes de ser bombeados y aplicados a los campos para actuar como fertilizantes. En este proceso, muchas de estas sustancias químicas son arrastradas por la lluvia y van a parar a los lagos y ríos. Esta polución se extiende por todas partes, y para poder combatirla se necesita la cooperación de los distintos países que comparten una misma red de distribución de agua. Otros xenobióticos medioambientales frecuentes son los pesticidas y los fungicidas (procedentes de las granjas), además de diversas sustancias químicas procedentes de la industria química.

Cuando los xenobióticos entran en el medio ambiente pueden experimentar tres destinos: biodegradación en dióxido de carbono y agua; degradación química y formación de metabolitos; o bien persistencia en el medio ambiente en forma inalterada. Los xenobióticos se acumulan en los organismos vivos y se concentran cada vez más a medida que subimos en la cadena alimentaria.

La exposición a los xenobióticos aumenta el riesgo de infertilidad masculina, cáncer de mama femenino, feminización de animales machos y desarrollo de cepas bacterianas resistentes a los antibióticos. Los disruptores endocrinos, como los bifenilos policlorados (PCB, por sus siglas en inglés) son especialmente preocupantes porque a determinadas dosis pueden alterar el sistema endocrino (hormonal) de los mamíferos. Estas disrupciones pueden provocar la aparición de tumores cancerosos, defectos congénitos y otros trastornos del desarrollo.





■ Figura 11.76 Primer plano de un espectrómetro de masas

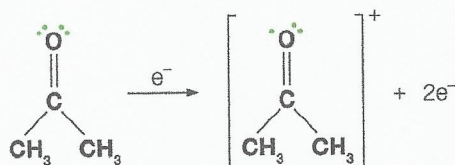
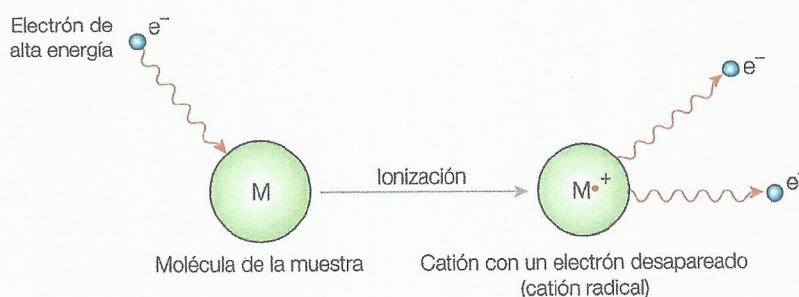
## ■ Espectrometría de masas

### Análisis de iones moleculares

En el Capítulo 2 se describe el uso de un espectrómetro de masas (Figura 11.76) para el análisis de elementos y la determinación de masas atómicas relativas. Si las moléculas que hay en el interior del espectrómetro están vaporizadas y sujetas a las condiciones de ionización, podemos medir la proporción masa-carga ( $m/e$ ) del **ion molecular** y, por tanto, determinar la masa molecular relativa.

Los electrones con energía cinética elevada pueden ionizar moléculas. Como consecuencia de esta ionización, un electrón periférico sale de la molécula y queda un electrón desapareado, formándose un **catión radical**: un ion positivo con un electrón desapareado (Figura 11.77).

■ Figura 11.77 Formación de un catión radical



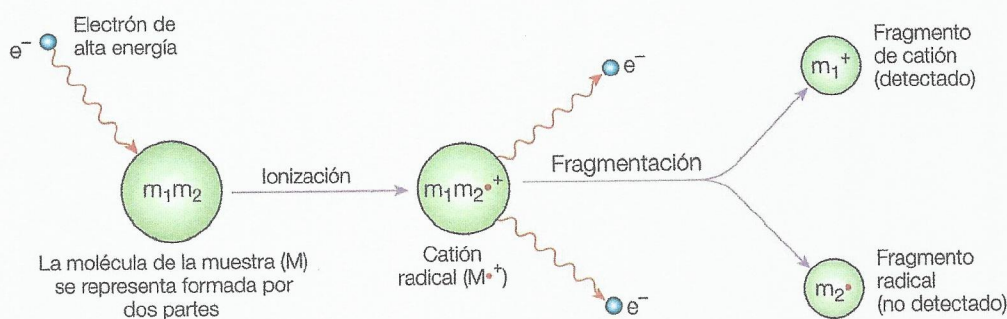
■ Figura 11.78 Ionización de una molécula de propanona

Por ejemplo, si bombardeamos con electrones una molécula de propanona, uno de los electrones de uno de los pares solitarios de electrones del átomo de oxígeno puede salir de la molécula, con lo que se forma un ion unipositivo. La proporción  $m/e$  es  $((3 \times 12) + (6 \times 1) + 16) : 1$ , que da lugar a una masa molecular relativa de 58.

### Análisis de fragmentos moleculares

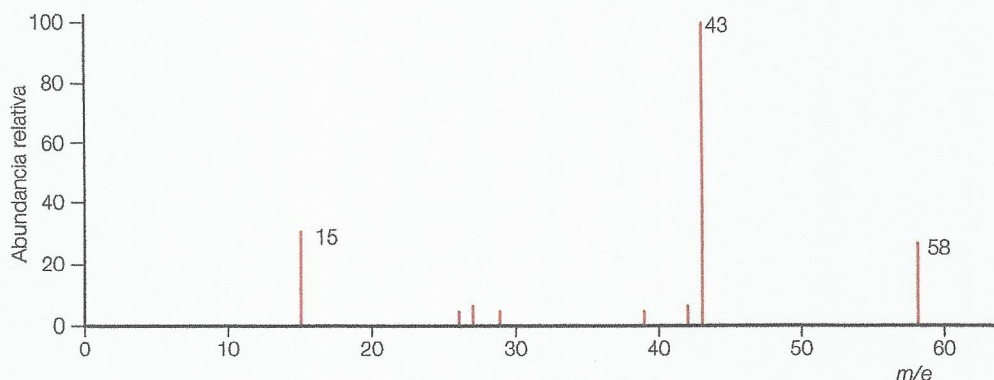
Si el haz electrónico de ionización del espectrómetro de masas tiene suficiente energía cinética, los enlaces de los iones moleculares pueden experimentar una escisión (Figura 11.79), formándose fragmentos moleculares. Algunos de estos fragmentos tendrán carga positiva y, en consecuencia, aparecerán como otros máximos adicionales en el espectro de masas (Figura 11.80). El espectro de masas de la propanona tendrá, por tanto, máximos en  $m/e = 15$  y  $43$  (Figura 11.81), además del máximo correspondiente al ion molecular, en  $m/e = 58$ .

■ Figura 11.79 Proceso de fragmentación en un espectrómetro de masas

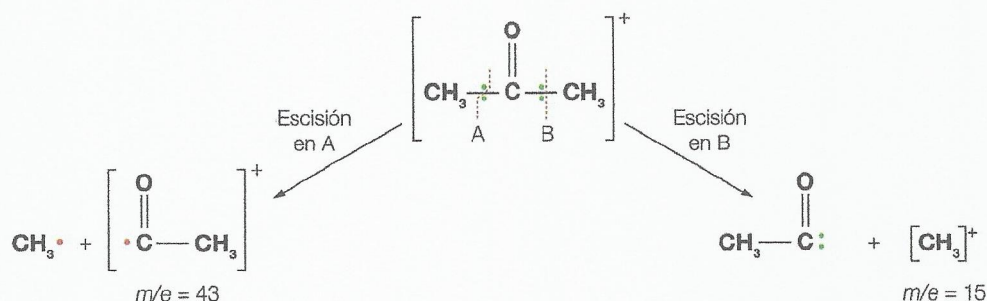




■ **Figura 11.80**  
Espectro de masas de la propanona

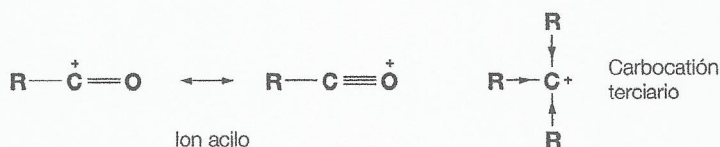


■ **Figura 11.81**  
Fragmentos iónicos formados por la fragmentación de la molécula de propanona



Cuanto más estable es un ion, mayor será su probabilidad de formación y mayor será la altura de su máximo (abundancia relativa). El orden de estabilidad de los carbocationes es: primario < secundario < terciario. Esto significa que la escisión que da lugar a un carbocatión secundario se ve favorecida frente a la que produce un carbocatión primario. Las formaciones de carbocationes terciarios se verán favorecidas porque en ese caso el efecto inductivo es máximo. Los iones con carga positiva sobre el carbono de un grupo carbonilo,  $>\text{C}=\text{O}$ , son también relativamente estables gracias a la resonancia (Capítulos 4 y 14) del ion acilo resultante (Figura 11.82). Los iones de pequeño tamaño con cargas elevadas, por ejemplo,  $\text{H}^+$ , no se ven favorecidos.

■ **Figura 11.82**  
El ion acilo y un carbocatión terciario. Fíjate en el efecto inductivo positivo de los grupos alquilo, R, del carbocatión terciario



En la Tabla 11.16 se enumeran los máximos que se observan habitualmente en los diagramas de fragmentación de los espectros de masas, y que por lo general proporcionan pistas muy útiles para la determinación de la estructura de una molécula.

■ **Tabla 11.16**  
Máximos habituales que aparecen en los espectros de masas

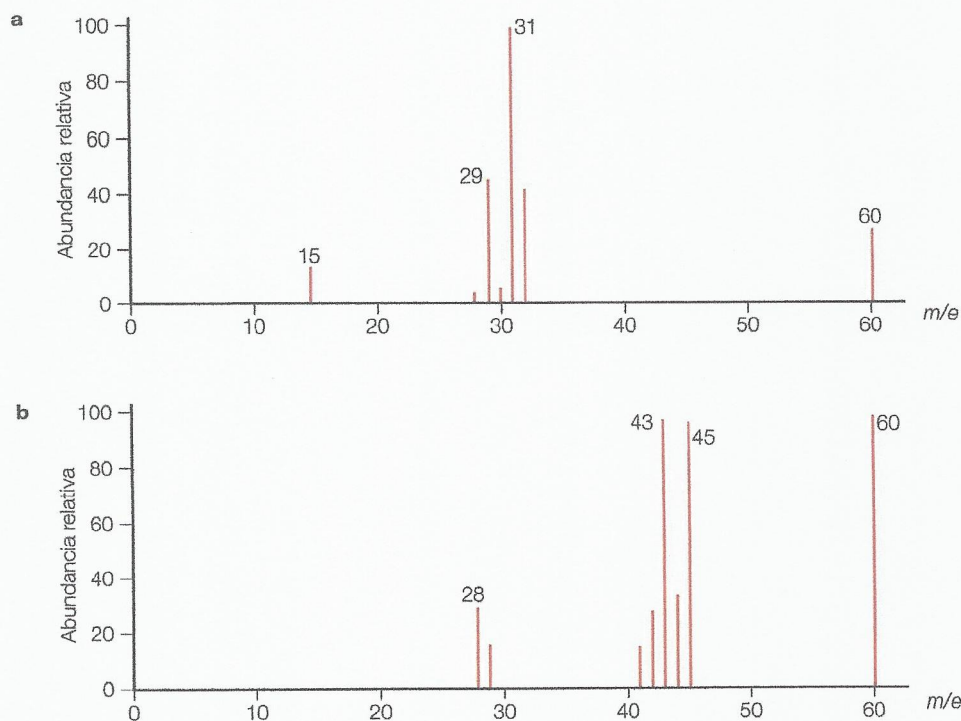
Pérdida de masa	Fragmento perdido
15	$\text{CH}_3^+$
17	$\text{OH}^+$
18	$\text{H}_2\text{O}$
28	$\text{CH}_2=\text{CH}_2, \text{C}=\text{O}^+$

Pérdida de masa	Fragmento perdido
29	$\text{CH}_3\text{CH}_2^+, \text{CHO}^+$
31	$\text{CH}_3\text{O}^+$
45	$\text{COOH}^+$



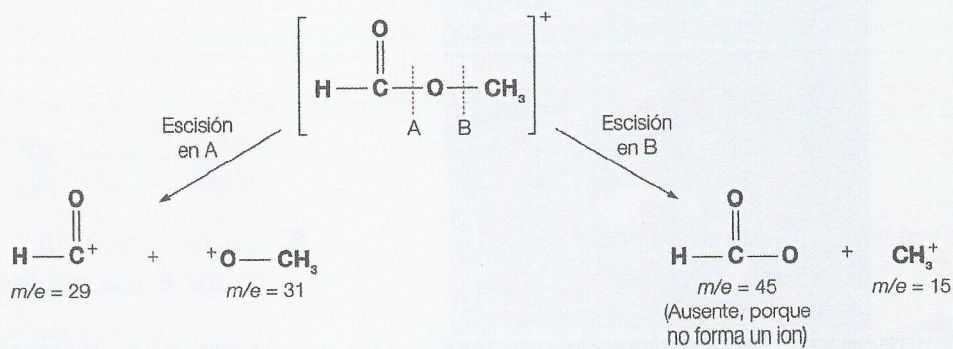
**Ejemplo resuelto**

En la Figura 11.83 se representan los espectros de dos compuestos con fórmula molecular  $C_2H_4O_2$ . Uno de los compuestos es metanoato de etilo y el otro es ácido etanoico. Decide qué espectro de masas corresponde a cada sustancia a partir del estudio de los fragmentos de mayor tamaño.



■ **Figura 11.83** Espectros de masas de dos compuestos con fórmula molecular  $C_2H_4O_2$

Los principales máximos del espectro de masas a son debidos al  $CH_3^+$  ( $m/e = 15$ ),  $C_2H_5^+$  o  $CHO^+$  ( $m/e = 29$ ) y el  $CH_3O^+$  ( $m/e = 31$ ). Estos fragmentos se pueden generar fácilmente a partir del metanoato de metilo (Figura 11.84).

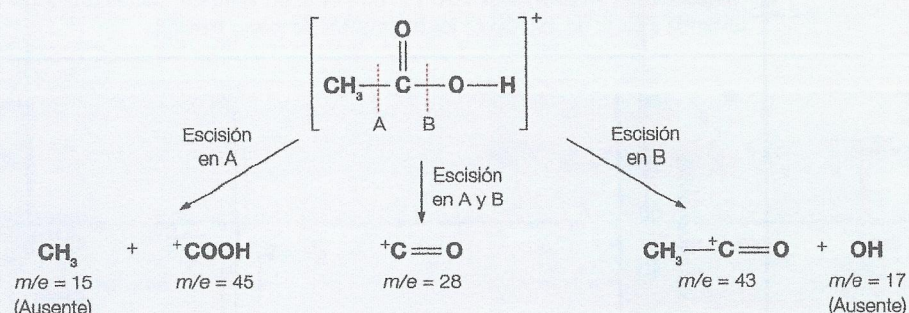


■ **Figura 11.84** Fragmentos iónicos formados a partir del metanoato de etilo

El máximo situado en  $m/e = 31$  solo puede ser generado a partir del metanoato de etilo y no a partir del ácido etanoico.



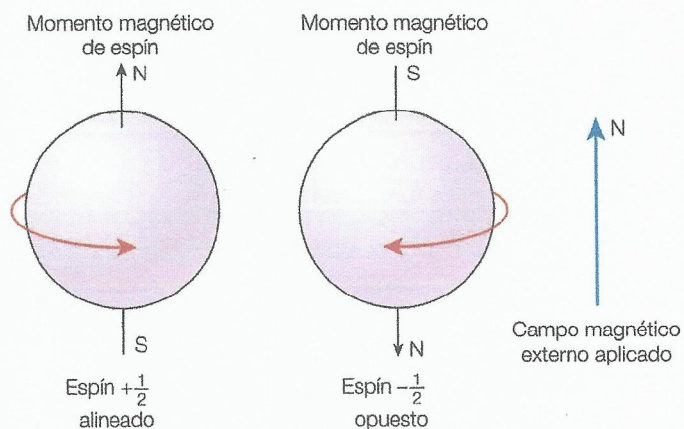
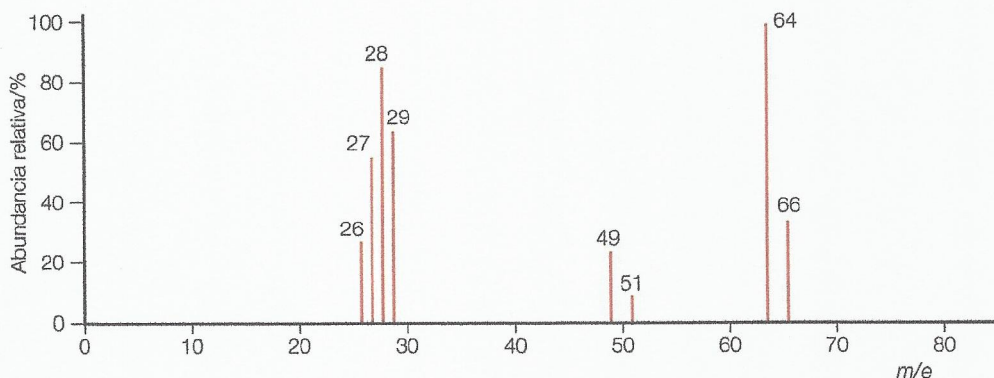
Los principales máximos del espectro de masas **b** son debidos al  $\text{CO}^+$  ( $m/e = 28$ ),  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  ( $m/e = 43$ ) y el  $\text{COOH}^+$  ( $m/e = 45$ ). Estos fragmentos se pueden generar fácilmente a partir del ácido etanoico (Figura 11.85).



■ Figura 11.85 Fragmentos iónicos formados a partir del ácido etanoico

La mayoría de los elementos tienen más de un isótopo estable producido de manera natural (Capítulo 2). Por ejemplo, el elemento cloro tiene dos isótopos,  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{37}\text{Cl}$ , que están presentes en la proporción  $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$ . Por tanto, cualquier molécula o fragmento que contenga átomos de cloro dará lugar a dos máximos, separados por dos unidades de masa y en una proporción de 3 : 1 en altura. Por ejemplo, en la Figura 11.86 se representa el espectro de masas del cloroetano,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Hay dos máximos correspondientes a iones moleculares en los valores de las masas 64 y 66 y son debidos a la formación de los iones  $\text{CH}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^+$ , respectivamente. También hay máximos en los valores de las masas 49 y 51 y también se encuentran en proporción 3 : 1. Estos máximos representan la pérdida de 15 unidades de masa de la molécula (un grupo  $\text{CH}_3$ ), quedando los iones  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$  y  $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^+$ .

■ Figura 11.86  
Espectro de masas del  
cloroetano



■ Figura 11.87 Dos protones girando, uno con momento magnético de giro (espín) alineado con el campo magnético externo, y el otro con momento magnético de giro (espín) en sentido contrario al del campo (la fracción  $\pm \frac{1}{2}$  representa el número cuántico de espín)

## ■ Espectroscopia por resonancia magnética nuclear

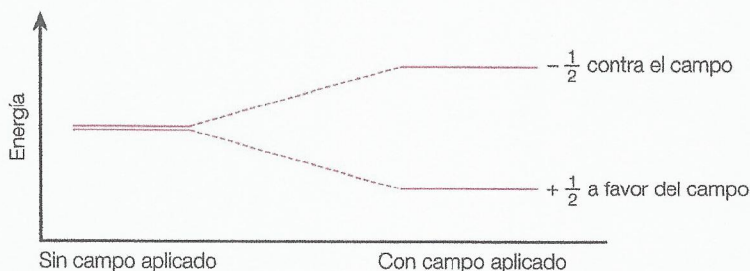
La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica muy potente cuyo uso está muy generalizado y también constituye la base para la obtención de imágenes mediante resonancia magnética (IRM), que se emplea mucho en los hospitales. Esta técnica se basa en el hecho de que determinados núcleos atómicos, sobre todo el hidrógeno ( $^1\text{H}$ ), tienen la propiedad de girar (Figura 11.87).

El protón puede girar en sentido horario o antihorario, y genera un campo magnético, representado en el diagrama mediante una flecha. En ausencia de campo magnético aplicado, los espines del protón son de la misma energía y un conjunto de átomos de hidrógeno-1 (en equilibrio) tendrá ambos estados de espín con la misma probabilidad.

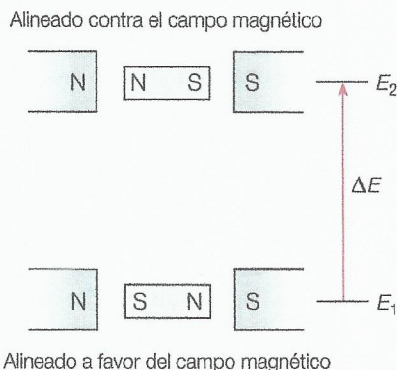


La propiedad del **espín nuclear** hace que los núcleos de los átomos de hidrógeno-1 se comporten como diminutas barras imantadas que, cuando están situadas bajo la acción de un campo magnético intenso, interactúan con él y se alinean o bien en el sentido del campo (casi de forma paralela) o bien en sentido contrario (de forma antiparalela). Las dos orientaciones distintas o estados de espín dan lugar a dos niveles energéticos con una separación de energía muy pequeña (Figura 11.88). Los espines nucleares alineados de forma paralela al campo magnético externo se encuentran en una orientación con una energía más baja y más probable (en una población de átomos de  $^1\text{H}$ ), mientras que los espines nucleares alineados de forma antiparalela al campo magnético externo se encuentran en una orientación con una energía más alta y menos probable.

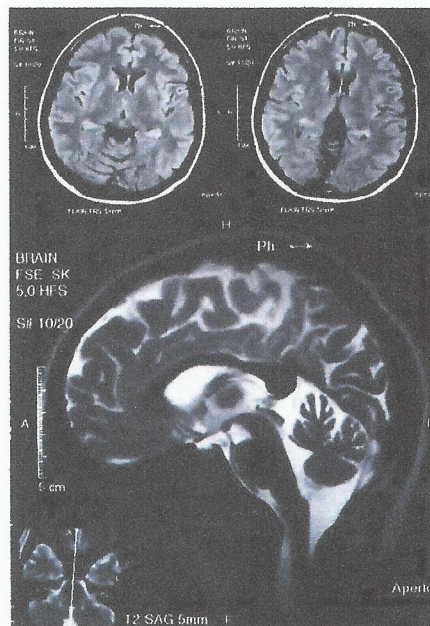
■ **Figura 11.88**  
Los estados de espín de un protón en ausencia y en presencia de un campo magnético aplicado



Si los núcleos de hidrógeno o protones están sujetos a una frecuencia de radiación electromagnética equivalente a la separación energética entre los dos niveles de energía, los núcleos de hidrógeno que están alineados con el campo magnético se desplazarán hacia el estado de mayor energía. Se dice entonces que «se han dado la vuelta» o, más exactamente, que han experimentado **resonancia de espín** (Figura 11.89). En el caso de la resonancia magnética nuclear, las ondas de radio de baja energía se emplean para producir la resonancia, que tiene lugar de forma característica en el intervalo de frecuencias entre 200 y 600 MHz. (Los espectrómetros de resonancia magnética que se utilizan en la IRM (Figura 11.90) funcionan a frecuencias más bajas.)



■ **Figura 11.89** Principio de la resonancia magnética nuclear



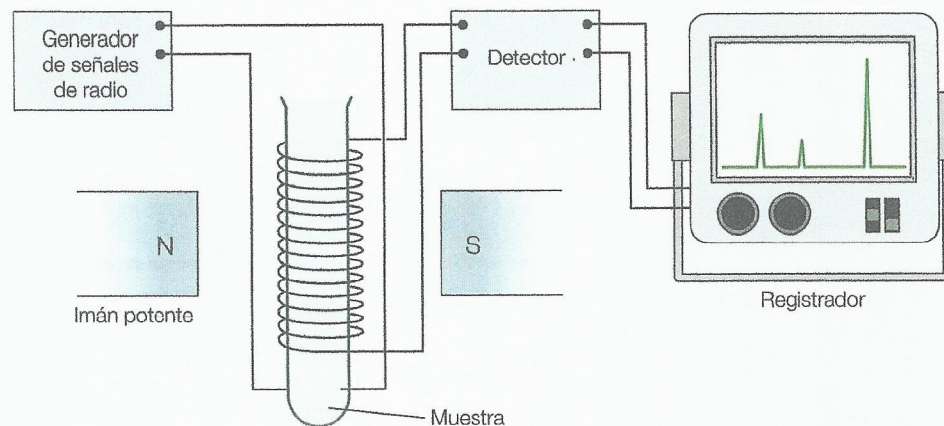
■ **Figura 11.90** Imágenes del cerebro obtenidas mediante IRM

En la Figura 11.91 se ilustra el principio de funcionamiento de un espectrómetro de RMN. La muestra a analizar se suele disolver en un disolvente que, de forma ideal, no debería generar su propio espectro obtenido con RMN. La muestra se coloca en el interior de un tubo estrecho de vidrio (tubo de RMN) que es transparente a las ondas de radio. El tubo se introduce en el campo magnético y se le hace girar de forma rápida y constante, con el objetivo de asegurar que se compensan todas las variaciones del campo magnético, de modo que todos los hidrógenos (o protones) experimenten el mismo campo magnético. A continuación, la muestra es irradiada con un



pulso que se puede considerar que contiene un intervalo de radiofrecuencias. Cuando la radiofrecuencia se corresponde con la cantidad de energía equivalente a la separación energética entre los estados de espín nuclear, las moléculas de la muestra absorben parte de las ondas de radio. La onda de radio interactúa con los núcleos y provoca una rotación de los imanes nucleares. El imán en rotación produce, a su vez, una corriente eléctrica en un hilo conductor que rodea la muestra y esta corriente es la que finalmente se detecta.

■ **Figura 11.91**  
Características  
fundamentales de un  
espectrómetro de RMN



Si todos los átomos de hidrógeno de un compuesto están enlazados con un átomo de carbono común y son equivalentes desde el punto de vista químico, se observa una única absorción en el espectro de RMN del  $^1\text{H}$  de la molécula. Por ejemplo, la molécula de metano,  $\text{CH}_4$ , tiene cuatro átomos de hidrógeno químicamente equivalentes y un único máximo en su espectro de RMN.

Sin embargo, los átomos de hidrógeno con diferentes disposiciones estructurales (o **entornos químicos**) dan lugar a máximos situados en distintas posiciones del espectro de RMN. Esto sucede porque los núcleos de los átomos de hidrógeno están apantallados en cierto grado por otros electrones de la molécula y se dice entonces que están en distintos entornos químicos. Por ejemplo, la molécula de butano,  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ , origina dos máximos en el espectro de RMN (de baja resolución). Uno de los máximos es debido a la resonancia asociada a los hidrógenos terminales de los grupos metilo,  $\text{--CH}_3$ , en el extremo de la molécula, y el otro es debido a los hidrógenos de los grupos metileno,  $\text{--CH}_2\text{--}$ , en el centro de la molécula. (Este espectro de RMN es de baja resolución; con un espectrómetro de RMN de alta resolución (véase el Capítulo 21) se puede generar un espectro más complejo.)

Los núcleos de los átomos de hidrógeno están apantallados en mayor o menor grado por otros electrones del compuesto, por tanto, los protones situados en distintos entornos químicos experimentan campos magnéticos netos ligeramente distintos, lo que crea diferentes separaciones de energía,  $\Delta E$ . Como consecuencia, los átomos de hidrógeno absorben diferentes radiofrecuencias y dan lugar a diferentes absorciones de RMN. Un espectro de RMN es una representación gráfica de la energía de radiofrecuencia absorbida en función de la radiofrecuencia concreta. Así, el espectro de RMN de un protón pone de manifiesto los átomos de hidrógeno situados en distintos entornos estructurales.

Las posiciones de los máximos de absorción de RMN se miden con respecto a la señal de un compuesto de referencia, el **tetrametilsilano** (TMS), que proporciona un cero conveniente porque su espectro de RMN del  $^1\text{H}$  presenta un único máximo. El grado en que difieren las señales de los demás átomos de hidrógeno (protones) de la posición de la señal del TMS se denomina **desplazamiento químico** (unidades ppm) y se representa con el símbolo  $\delta$  (delta minúscula).

El desplazamiento químico se define como:

$$\delta = \frac{(\text{frecuencia de la señal} - \text{frecuencia de TMS}) \times 10^6}{\text{frecuencia de TMS}}$$

A la señal producida por el TMS se le otorga por convenio un valor del desplazamiento químico de 0,0 ppm. En la Tabla 11.17 se muestran los desplazamientos químicos de algunos de los protones de algunas moléculas comunes. Podemos encontrar la misma tabla en las páginas 26-27 del Apéndice de datos de Química IB (Tabla 27).



■ Tabla 11.17

Valores característicos de los desplazamientos químicos de los protones ( $\delta$ ) relativos al del tetrametilsilano (TMS) = 0. R representa un grupo alquilo y Hal representa el flúor, el cloro, el bromo o el yodo (es decir, halógenos). Estos valores pueden variar según los distintos disolventes y las distintas condiciones

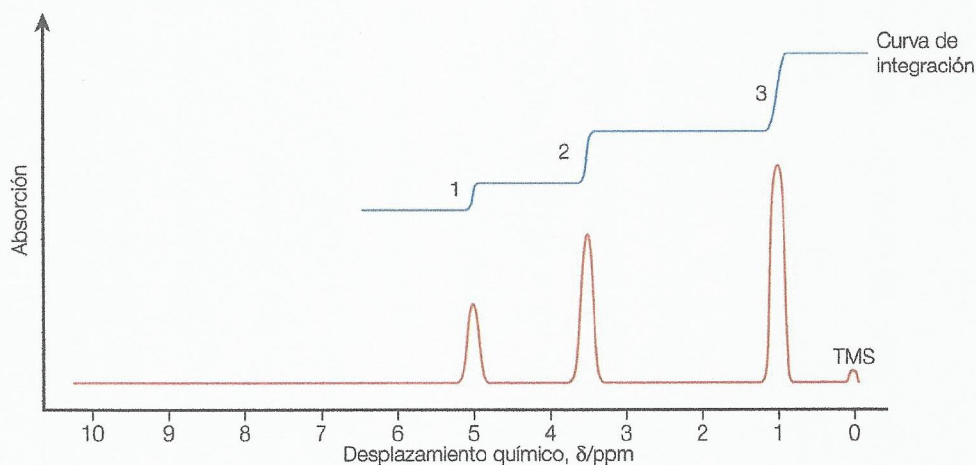
Tipo de protón	Desplazamiento químico (ppm)
$-\text{CH}_3$	0,9–1,0
$-\text{CH}_2-\text{R}$	1,3–1,4
$-\text{R}_2\text{CH}$	1,5
$\text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$	2,0–2,5
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$	2,2–2,7
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	2,5–3,5
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1,8–3,1
$-\text{CH}_2-\text{Hal}$	3,5–4,4
$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-$	3,3–3,7

Tipo de protón	Desplazamiento químico (ppm)
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$	3,7–4,8
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$	9,0–13,0
$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	1,0–6,0
$-\text{HC}=\text{CH}_2$	4,5–6,0
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	4,0–12,0
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$	6,9–9,0
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	9,4–10,0

En la Figura 11.92 se representa el espectro de RMN del  $^1\text{H}$  del etanol anhidro,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . El espectro de RMN tiene tres máximos en diferentes posiciones de desplazamiento químico relativo al TMS, que indican que los átomos de hidrógeno de esta molécula están situados en tres entornos estructurales distintos. La comparación de los datos del desplazamiento químico para los tres máximos con los valores que aparecen en la Tabla 11.17 permite identificar las unidades estructurales de la molécula.

■ Figura 11.92

Espectro de RMN de baja resolución del  $^1\text{H}$  del etanol anhidro en el que se pueden observar los máximos y la curva de integración



Además del espectro de RMN, el espectrómetro de RMN ha dibujado lo que se denomina «una curva espectral integrada». La altura de cada escalón es una medida del área bajo el máximo y es proporcional al número de átomos de hidrógeno (protones) en resonancia en este punto del espectro de RMN. En este caso hay tres escalones que están en proporción 1 : 2 : 3 (de izquierda a derecha).



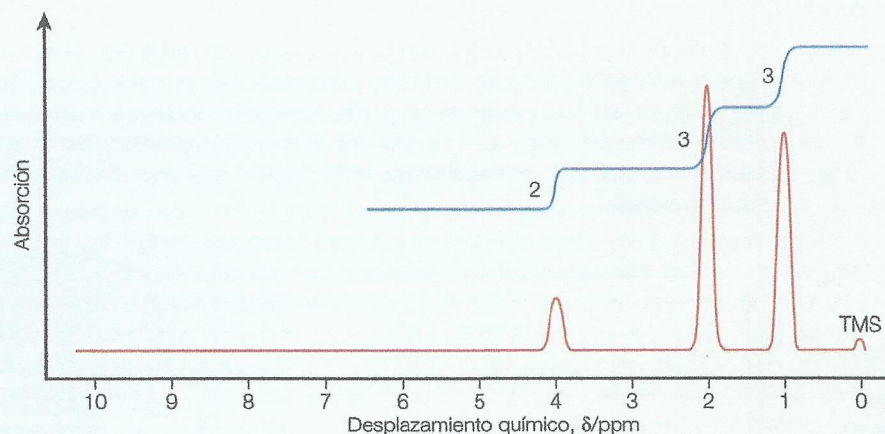
En la Tabla 11.18 se resumen los desplazamientos químicos, las proporciones de integración y las características estructurales del etanol. Fíjate en que la presencia del átomo de oxígeno tiene un efecto de «desapantallamiento» sobre el átomo de hidrógeno unido directamente a él. Este efecto se debe a la naturaleza electronegativa del átomo de oxígeno, que atrae a la densidad electrónica hacia sí y que tiene un marcado efecto sobre el desplazamiento químico de estos hidrógenos. Los núcleos de hidrógeno están apantallados por sus electrones del efecto del campo magnético externo, pero se dice que el hidrógeno unido al oxígeno está «desapantallado».

La frecuencia de resonancia exacta viene determinada por el campo magnético neto experimentado. El campo inducido dependerá, evidentemente, de la densidad electrónica alrededor del núcleo. Cuanto mayor sea la densidad electrónica alrededor del núcleo, mayor será el campo inducido y, por tanto, mayor será el **apantallamiento** y menor la separación entre los niveles energéticos (es decir, el espín nuclear se comporta como si estuviera en un campo magnético de menor intensidad).

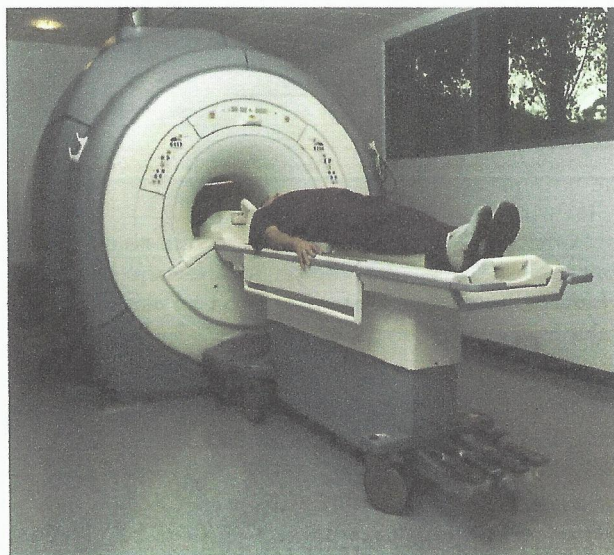
Desplazamiento químico, $\delta$	Proporción de integración	Característica estructural
5,0	1	H en R-O-H
3,6	2	H en R-CH <sub>2</sub> -OH
1,0	3	H en R-CH <sub>3</sub>

■ Tabla 11.18 Datos del espectro de RMN de baja resolución del etanol

23 En la Figura 11.93 se representa el espectro de RMN de baja resolución del  $^1\text{H}$  de un compuesto A cuya fórmula molecular es  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Sugiere la estructura de A.



■ Figura 11.93 Espectro de RMN de baja resolución del  $^1\text{H}$  de un compuesto cuya fórmula molecular es  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$



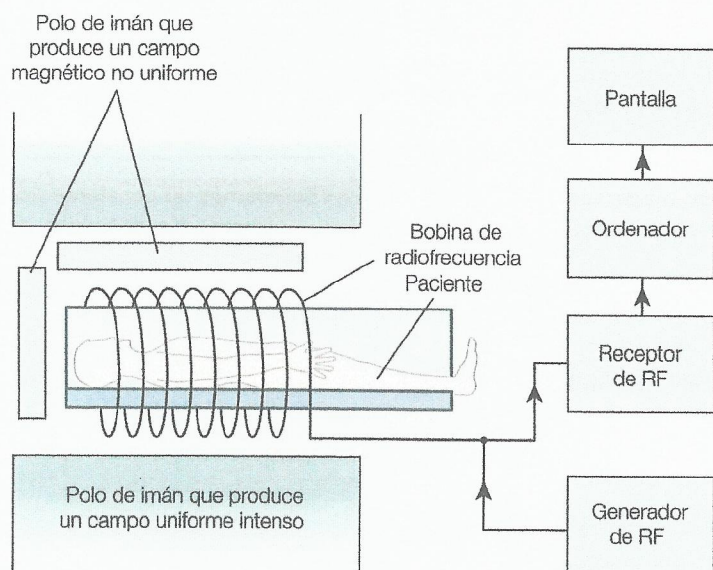
■ Figura 11.94 Un paciente entrando en un aparato de IRM

### Aplicación: Producción de imágenes por resonancia magnética

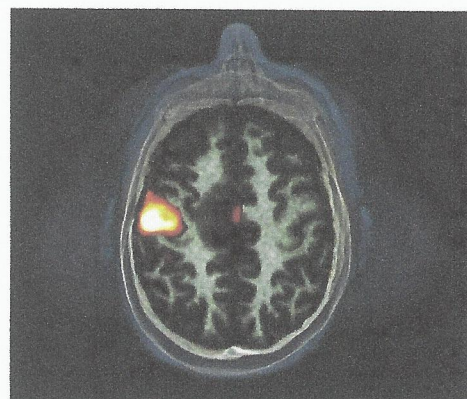
En la **producción de imágenes por resonancia magnética** (IRM) se utiliza la RMN para el diagnóstico médico. El paciente se coloca en el interior de un cilindro (Figura 11.94) que contiene un campo magnético muy intenso (generado habitualmente por un imán superconductor). Las ondas de radio provocan la resonancia de los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua del organismo. Cada tipo de tejido corporal emite una señal diferente que refleja su densidad. La información espacial de la IRM se obtiene colocando gradientes del campo magnético en distintas direcciones a través del cuerpo. Seguidamente, un programa de ordenador traduce estas señales para obtener una imagen tridimensional (Figura 11.95).

La IRM no «ve» los huesos y solo puede producir imágenes de tejidos blandos como los vasos sanguíneos, el líquido cefalorraquídeo, la médula espinal y los músculos. El motivo es que la cantidad de agua que hay en los huesos es muy pequeña en comparación con la que hay en los tejidos blandos. La IRM se emplea para detectar tumores cerebrales (Figura 11.96), daños causados





■ **Figura 11.95** Diagrama esquemático de un escáner de resonancia magnética. (El campo magnético suele estar generado por corrientes alternas en bobinas, más que mediante el uso de imanes permanentes)



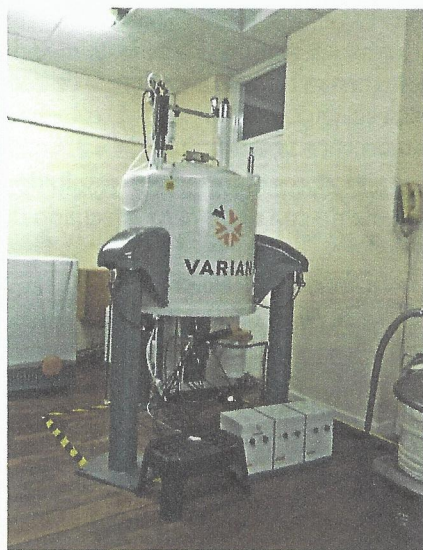
■ **Figura 11.96** IRM de un cerebro (sección transversal) donde se puede ver un tumor (en color blanco)

por la esclerosis múltiple (EM) o por derrames cerebrales, lesiones articulares, trastornos cardíacos (causados por la estenosis o estrechamiento de las arterias) y hernias discales. Se considera un procedimiento inocuo salvo para aquellos pacientes que llevan implantes metálicos, como marcapasos, prótesis articulares metálicas, metralla o válvulas cardíacas artificiales. Para mejorar el contraste de las imágenes de los órganos y los tejidos, a los pacientes se les administra un medio de contraste que puede ser simplemente agua o un compuesto de gadolinio (un lantánido o compuesto de tierras raras que contiene electrones desapareados).

#### Naturaleza de la ciencia

#### Desarrollo y avances en la espectroscopia

La introducción de la espectroscopia de ultravioleta durante la década de 1930 supuso un importante hito para la química analítica porque reveló las ventajas que suponía el análisis no destructivo. Antes del empleo de las técnicas espectroscópicas, los químicos se habían basado en el análisis químico destructivo, como la ozonólisis y la disociación oxidativa mediante manganato(VII) de potasio. El enorme ahorro de tiempo y la posibilidad de trabajar con muestras mucho más pequeñas convencieron a los químicos orgánicos del poder del análisis espectroscópico y empezaron a utilizar esta técnica para determinar las estructuras de las moléculas sin tener que preocuparse por la totalidad de los detalles del contexto físico. Poco a poco se fue preparando el terreno para el desarrollo y la aceptación de las demás técnicas espectroscópicas. La más potente y versátil de todas las técnicas analíticas empleadas por los químicos orgánicos es la espectroscopia de RMN. El fenómeno fue observado experimentalmente por primera vez en 1938, pero durante los cinco años siguientes se utilizó para resolver problemas químicos. Se trata de una técnica útil porque sus características espectroscópicas están en correlación con los átomos individuales situados en el interior de una molécula y no con un grupo de átomos (grupo funcional), como ocurre en el caso de la espectroscopia de UV-VIS o la de IR. En los primeros aparatos de RMN, la radiofrecuencia se mantenía constante y lo que variaba era el campo magnético (en este caso cada tipo de protón se lleva a resonancia a una frecuencia constante, variando el campo magnético). Estos primeros aparatos se denominaban aparatos de campo barrido. El legado de estos aparatos es el uso de los términos campo bajo y campo alto para alta frecuencia/desplazamiento químico y baja frecuencia/desplazamiento químico, respectivamente y según la terminología actual. Los aparatos de RMN modernos (Figura 11.97) son de campo fijo y mantienen el campo magnético constante y homogéneo, un requisito de la RMN de alta resolución. Este nuevo enfoque se conoce como RMN pulsada.



■ **Figura 11.97** Un aparato moderno de RMN pulsada



## ■ Bases de datos espectrales

Existen varias bases en línea que contienen espectros químicos y datos espectrales. A continuación citamos algunas de estas bases de datos:

- NIST Chemistry WebBook (Libro electrónico de química NIST) (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

Contiene espectros de IR, masas, electrónicos/de vibración y UV-VIS, además de constantes de moléculas diatómicas (datos espectroscópicos) y datos de energías iónicas, etc. extraídos de diferentes fuentes certificadas.

- SDBS – Spectral database system (Sistema de bases de datos espectrales) ([http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi))

Contiene espectros de IR,  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, masas y espectros de ESR (Resonancia de espines electrónicos, por sus siglas en inglés) que se pueden buscar por nombre, fórmula, número de registro, desplazamientos de RMN y máximos de IR y de espectrometría de masas (Instituto Nacional de Materiales y de Investigación Química, Japón)

- Reaxys (<http://libguides.lib.uci.edu/reaxys>)

Los ficheros Beilstein y Gmelin (actualmente contenidos en el sistema Reaxys) incluyen datos espectrales de compuestos orgánicos e inorgánicos extraídos de las publicaciones científicas. El sistema Reaxys no contiene diagramas espectrales gráficos y solo puede proporcionar la referencia a la publicación pertinente.

## ■ Selección de preguntas de examen

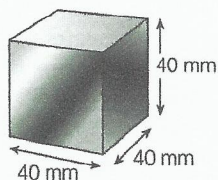
### Prueba 1 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

- 1 Efectúa la operación indicada y da la respuesta con la exactitud adecuada.

$$48,2\text{ m} + 3,87\text{ m} + 48,4394\text{ m}$$

- A 100,5094 m      C 100,51 m  
B 100,5 m      D 101 m

- 2 Se miden las dimensiones de un cubo. La longitud de la arista mide  $40\text{ mm} \pm 0,1\text{ mm}$ . ¿Cuál es la incertidumbre aproximada del valor del volumen?



- A  $1/64\%$       C  $4/10\%$   
B  $1/4\%$       D  $0,75\%$
- 3 ¿Cuál es el porcentaje de incertidumbre aleatoria asociada a la medida en microgramos ( $\mu\text{g}$ ) de una masa de agua pura de 1 kilogramo (kg)? ( $1\,000\,000\text{ }\mu\text{g} = 1\text{ g}$ )
- A  $10^{-4}$       C  $10^{-7}$   
B  $10^{-6}$       D  $10^{-12}$

- 4 Un objeto de masa 2,000 kg se coloca sobre cuatro balanzas distintas (A, B, C y D) y la lectura de cada balanza se registra cinco veces. En la tabla siguiente se muestran los valores obtenidos con sus promedios.

¿Qué balanza presenta el menor error sistemático pero es imprecisa?

Balanza	1	2	3	4	5	Promedio/ kg
A	2,000	2,000	2,002	2,001	2,002	2,001
B	2,011	1,999	2,001	1,989	1,995	1,999
C	2,012	2,013	2,012	2,014	2,014	2,013
D	1,993	1,987	2,002	2,000	1,983	1,993

- 5 Un estudiante de Química IB registra una serie de medidas precisas a partir de las cuales calcula una entalpía de combustión, obteniendo el valor  $327,66\text{ kJ mol}^{-1}$ . El estudiante estima que el resultado tiene una exactitud del  $\pm 3\%$ .

¿Cuál de los siguientes valores representa el resultado obtenido por el estudiante con el número adecuado de cifras significativas?

- A  $300\text{ kJ mol}^{-1}$       C  $330\text{ kJ mol}^{-1}$   
B  $328\text{ kJ mol}^{-1}$       D  $327,7\text{ kJ mol}^{-1}$

- 6 ¿A cuál de las cuatro medidas registradas siguientes le corresponde el menor porcentaje de error?

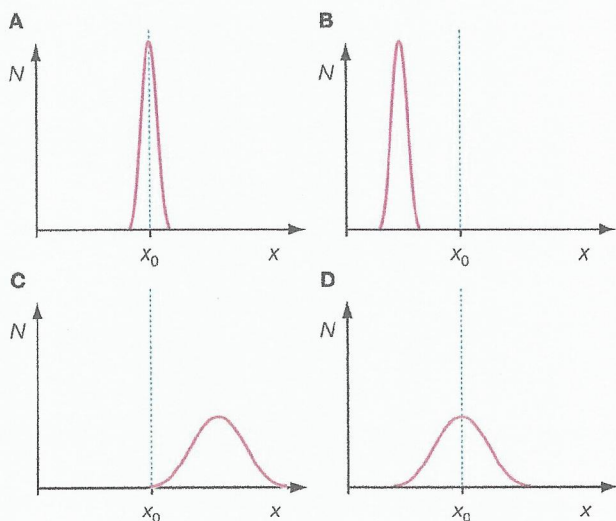
- A  $9,99\text{ cm} \pm 0,005\text{ cm}$       C  $1,11\text{ cm} \pm 0,005\text{ cm}$   
B  $4,44\text{ cm} \pm 0,005\text{ cm}$       D  $5,55\text{ cm} \pm 0,005\text{ cm}$

- 7 Un gran número de estudiantes de una clase lleva a cabo una valoración y se representa gráficamente el número  $N$  de medidas que dan lugar a un volumen de

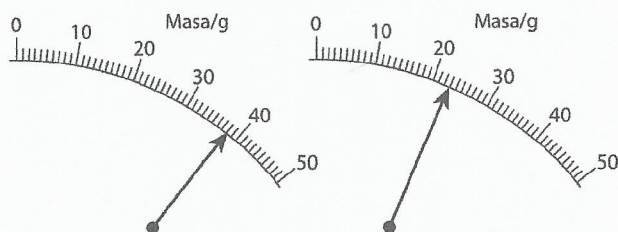


valoración  $x$  en función de  $x$ . El valor verdadero del volumen de valoración es  $x_0$ .

¿Cuál de estas gráficas representa medidas precisas con poca exactitud?



- 8 La lectura de la izquierda corresponde a la masa de un frasco de pesada con hidróxido de sodio y la lectura de la derecha corresponde a la masa del frasco vacío.



¿Cuál es la masa de hidróxido de sodio y cuál es la incertidumbre aleatoria asociada a su valor?

- A  $15 \text{ g} \pm 2 \text{ g}$       C  $18 \text{ g} \pm 2 \text{ g}$   
 B  $15 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$       D  $18 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$
- 9 ¿Cuál de los valores siguientes corresponde a la medida que aparece a continuación con la posible incertidumbre aleatoria representada como porcentaje en lugar de estar representada como error absoluto?

$$6,25 \text{ cm}^3 \pm 0,005 \text{ cm}^3$$

- A  $6,25 \text{ cm}^3 \pm 0,4\%$       C  $6,25 \text{ cm}^3 \pm 0,04\%$   
 B  $6,25 \text{ cm}^3 \pm 0,8\%$       D  $6,25 \text{ cm}^3 \pm 0,08\%$
- 10 Cuando comparamos los errores sistemáticos y las incertidumbres aleatorias durante un estudio, podemos considerar las siguientes propiedades de los errores asociados a una medida experimental:
- I el error se puede eliminar
  - II el error no se puede eliminar
  - III el error tiene signo y magnitud constantes
  - IV el error tiene signo y magnitud variables
  - V el error se reduce promediando las medidas repetidas
  - VI el error no se reduce promediando las medidas repetidas

¿Cuáles de estas propiedades cumplen las incertidumbres aleatorias?

- A I, II, III      C II, IV, V  
 B I, IV, VI      D II, III, V

- 11 En un laboratorio escolar, ¿cuáles de los instrumentos que se enumeran a continuación presentan la mayor incertidumbre aleatoria asociada a una medida?
- A Una bureta de  $50 \text{ cm}^3$  utilizada para medir  $25 \text{ cm}^3$  de etanol.  
 B Una pipeta de  $25 \text{ cm}^3$  utilizada para medir  $25 \text{ cm}^3$  de etanol.  
 C Un tubo graduado de  $50 \text{ cm}^3$  utilizado para medir  $25 \text{ cm}^3$  de etanol.  
 D Una balanza analítica (con 4 cifras decimales) utilizada para pesar  $25 \text{ cm}^3$  de etanol.
- 12 Se ha determinado el pH de una limonada con un medidor de pH exacto y el valor obtenido es 2,30. Algunos estudiantes han determinado el pH de la limonada mediante valoración con una disolución de hidróxido de sodio de  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ . Los valores de los pH obtenidos son: 2,4; 2,6; 2,2 y 2,4. ¿Cuál es la mejor descripción de la precisión y la exactitud de estas medidas?

	Precisión	Exactitud
A	precisa	inexacta
B	imprecisa	inexacta
C	precisa	exacta
D	imprecisa	exacta

Prueba 1 Nivel superior, noviembre 2013, P40

- 13 ¿Cuál es el índice de deficiencia de hidrógeno para la testosterona,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$ ?

- A 5      C 7  
 B 6      D 8

## Prueba 2 Preguntas del IB y preguntas tipo IB

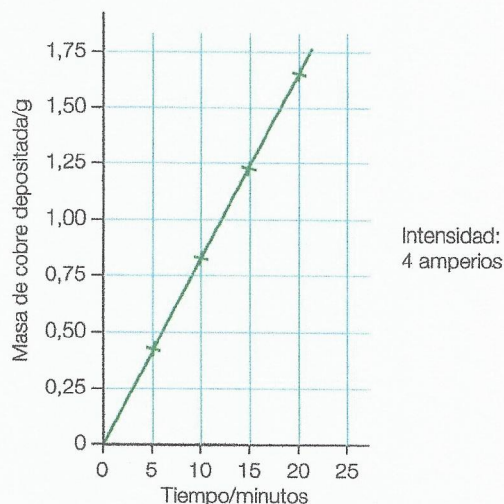
- 1 Uno de los métodos que se emplean en química para estudiar las reacciones ácido-base es la valoración. Una valoración de pH se realiza añadiendo cantidades pequeñas y exactas de una disolución de hidróxido de sodio a una disolución de ácido clorhídrico de concentración desconocida. El pH se registra y se representa gráficamente en función del volumen de base añadido a la disolución de ácido.

Explica cómo afectarían las siguientes circunstancias a la concentración de ácido calculada:

- a i La bureta está sucia y se adhieren gotas de hidróxido de sodio en las paredes de la bureta cuando se vacía. [2]
- ii La bureta no se enjuaga con hidróxido de sodio antes de llenarla. [2]
- iii La bureta no se llena totalmente al inicio de la valoración. [1]
- iv La disolución de hidróxido de sodio se añade demasiado rápidamente en la región en la que el pH cambia muy rápido. [1]



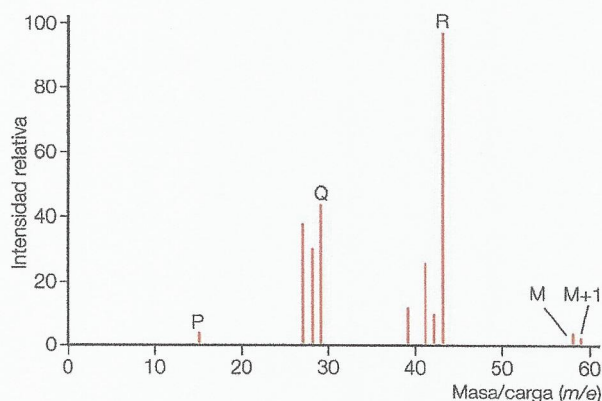
- b i** Se sospecha que el medidor de pH da repetidamente una lectura que está 0,5 unidades por encima del valor real. ¿De qué tipo de error se trata? [1]
- ii** ¿Cómo verificarías este error? [1]
- 2** En la gráfica siguiente se representa la variación temporal de la masa de cobre depositada durante una electrolysis.



- a** Identifica las variables dependiente, independiente y controlada. [3]
- b** Enuncia la relación entre las variables independiente y dependiente. [1]
- c** Calcula la tasa (en  $\text{g min}^{-1}$ ) de deposición de cobre (con dos cifras decimales). [2]
- d** Enuncia dos operaciones matemáticas útiles que se podrían efectuar sobre la gráfica. [2]
- 3** La medida de la longitud de un trozo de papel es  $298 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$  y la medida de su anchura es  $210 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ .
- a** Calcula el porcentaje de incertidumbre aleatoria asociado a su longitud. [1]
- b** Calcula el porcentaje de incertidumbre aleatoria asociado a su anchura. [1]
- c** Calcula el área del trozo de papel y su incertidumbre aleatoria. [2]
- 4 a** Describe lo que sucede a nivel molecular cuando las moléculas de sulfuro de hidrógeno absorben radiación infrarroja. [3]
- b** Explica las observaciones siguientes:
- i** Las absorciones obtenidas a partir de la espectroscopia de RMN del  $^1\text{H}$  se producen a frecuencias mucho más bajas que las obtenidas a partir de la espectroscopia de IR. [4]
- ii** El bromuro de hidrógeno es activo en infrarrojos mientras que el bromo es inactivo en infrarrojos. [2]

- c** Los números de onda son las unidades empleadas más frecuentemente para especificar las absorciones infrarrojas. Explica la relación entre el número de onda y la longitud de onda, y la relación entre el número de onda y la energía. [2]
- d** Explica por qué las frecuencias de estiramiento disminuyen de  $\text{C-Cl}$  a  $\text{C-Br}$  a  $\text{C-I}$ . [2]

- 5** En la Figura 11.98 se representa el espectro de masas del butano,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , en el que se puede ver el ion molecular y fragmentos.



■ Figura 11.98 Espectro de masas del butano

- a** Sugiere la identidad de los fragmentos rotulados con las letras P, Q y R del espectro de masas del butano. [3]
- b** Identifica una técnica analítica (distinta en cada caso) que se puede emplear para obtener la siguiente información.

Información	Técnica analítica
Masa atómica relativa de un elemento	Espectrometría de masas
Grupos funcionales y fortaleza de los enlaces presentes en una molécula orgánica	
Iones potasio en una muestra de suero sanguíneo	
Estructura detallada de una molécula orgánica (sin degradar la muestra)	[3]

- 6 a** Deduce el número de máximos del espectro de baja resolución de RMN del  $^1\text{H}$  del 1-fluorobutano y del 2-fluorobutano. Explica cómo se puede utilizar la curva de integración para distinguir entre ambos compuestos. [4]
- b** Compara el espectro de baja resolución de RMN del  $^1\text{H}$  del 1-fluoro-2-metilpropano con los dos espectros considerados en **a**. Incluye el número de máximos y la curva de integración. [3]



# Química

Christopher Talbot - Richard Harwood - Christopher Coates

**E**ste libro de Química, destinado a la obtención del **Diploma del Bachillerato Internacional**, es una guía clara para abordar los temas actualizados de la materia y garantiza, mediante unos contenidos accesibles, un estudio profundo. Responde al plan de estudios y está directamente enfocado al aprendizaje.

En este libro de texto se tratan la totalidad de los contenidos correspondientes a los **Niveles Medio y Superior**, ambos claramente diferenciados. Las **Opciones** y las **Respuestas** se encuentran disponibles en línea con acceso libre.

- ◆ Mejora los resultados de los exámenes gracias a la inclusión de preguntas tipo examen y preguntas de exámenes de convocatorias anteriores.
- ◆ Integra la **Teoría del conocimiento** en todas las unidades y ofrece una perspectiva transversal del plan de estudios.
- ◆ Incentiva a los alumnos más avanzados gracias a las **Perspectivas adicionales**.
- ◆ El cambio hacia un enfoque del aprendizaje basado en los conceptos, **Naturaleza de la ciencia**, se asegura al proporcionar un marco idóneo para establecer el diálogo y la discusión.
- ◆ Incluye las competencias clave y los experimentos.

## Acerca de los autores

Christopher Talbot, Richard Harwood y Christopher Coates son profesores experimentados y examinadores de Química para el **Diploma IB**.